Ueber die drei isomeren Aminobenzyl-Diäthylamine und die sich von denselben ableitenden Farbstoffe

---

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

ALEXANDER KREGCZY

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ

DE LODZ

MULHOUSE. — IMPRIMERIE ERNEST MEININGER

—

1914.

Ueber die drei isomeren Aminobenzyl-Diäthylamine und die sich von denselben ableitenden Farbstoffe

---

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

ALEXANDER KREGCZY

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ

DE LODZ

ACAD.
LUGD. BAT
BIBL.

MULHOUSE. — IMPRIMERIE ERNEST MEININGER

—

1914.

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Billeter et Berthoud, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Le Doyen :

A. JAQUEROD.

Neuchâtel, le 1er Mai 1914.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555007_0052

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium der städtischen Chemieschule zu Mülhausen im Elsass auf Anregung und unter Leitung von Herrn Direktor Prof. Dr. EMILIO NOELTING ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinen Gefühlen von Dankbarkeit und Verehrung für meinen Lehrer, Herrn Direktor NOELTING, auch an dieser Stelle Ausdruck zu verleihen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, für die wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, die er mir jederzeit in hohem Masse zu Teil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mögen auch meine hochverehrten Lehrer, Herr Professor EUG. WILD, Herr Prof. Dr. FR. KEHRMANN und Herr Prof. Dr. E. GRANDMOUGIN, für ihr Wohlwollen, das sie mir stets erwiesen, meinen wärmsten Dank entgegennehmen.

Im Ferneren benütze ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. BILLETER für sein freundliches Entgegenkommen bestens zu danken.

ABKÜRZUNGEN.

Ann.	Justus Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. ch.	Annales de chimie et de physique.
Arch. f. Pharm.	Archiv der Pharmarcie.
B. oder *Ber.*	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull.	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. Ind.	Die chemische Industrie.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences de Paris.
J. pr.	Journal für praktische Chemie.
Ib.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.
Journ. Soc.	Journal of the American chemical Society.
Monatsschr.	Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. Wien.
Pogg.	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.
Rec. trav. chim.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Zeitschr. Chem.	Zeitschrift für Chemie
Zeitschr. f. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre.
Zeitschr. f. phys. Chem. .	Zeitschrift für physiologische Chemie.
D. R. P.	Deutsches Reichspatent.

Ueber die drei isomeren Aminobenzyl-Diäthylamine und die sich von denselben ableitenden Farbstoffe.

Historische Einleitung.

Durch Einführung der NH_2-Gruppe in die Benzolhomologen bekommt man, je nachdem der Eintritt in den Kern oder in die Seitenkette erfolgt, zwei von einander verschiedene Körperklassen. Der Prototyp der ersteren ist das Anilin $—C_6H_5NH_2$, dem seine CH_3- enthaltenden Homologen, die Toluidine, Xylidine usw. durchaus analog sind, derjenige der zweiten das Benzylamin und seine ihm ebenfalls in jeder Beziehung ähnlichen Homologen.

Das Anilin wurde zum erstenmal im Jahre 1826 von Unverdorben [1] bei der Destillation von Indigo erhalten. Fritzsche [2] gab ihm den Namen Anilin, von der spanischen Benennung des Indigos «Anil» abgeleitet. A. W. Hofmann [3] bewies schliesslich im Jahre

---

[1] Pogg. **8**. 397 (1826).

[2] *Ann.* **36**. 84 (1840); **39**. 86 (1841). — Erdmann, *J. pr.* **20**. 457 (1840).

[3] *Ann.* **47**. 38 (1843).

1843, dass das «Kyanol» des Steinkohlenteers und das von Zinin [1] durch Reduktion des Nitrobenzols dargestellte «Benzidam» mit dem Destillationsprodukt des Indigos identisch sind.

Die Hauptdarstellung der Aniline beruht auf der Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen. Dank der Leichtigkeit einerseits, mit welcher die Nitrokörper direkt aus den Kohlenwasserstoffen entstehen, andererseits dem glatten Verlauf der Reduktionsprozesse, sind die aromatischen Amine viel leichter zugänglich, als die analogen Verbindungen der Fettreihe. Sie sind dementsprechend in viel grösserer Anzahl bekannt und weit eingehender in ihrem Verhalten untersucht worden. Es dürfte wohl kaum eine andere Körperklasse geben, auf deren Studium so viel Fleiss mit so grossem Erfolge verwendet wurde.

Einen mächtigen Antrieb erhielt die Forschung auf diesem Gebiete insbesondere, als es sich zeigte, dass die aromatischen Amine durch mannigfaltige Prozesse in intensiv gefärbte Produkte umgewandelt werden können, und als die Industrie ihre Fabrikation in grösserem Masstabe unternahm. Mehrere aromatische Amine gehören heute zu den wichtigsten Zwischenprodukten der Teerfarbenindustrie. Die jetzige Jahresproduktion an Anilin, Toluidin und ähnlichen Basen wird auf 35—40000000 kg angegeben.

Wie schon erwähnt, bietet die Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen für das Anilin selbst,

---

[1] *Ann.* **44**. 286 (1842).

wie für die überwiegende Mehrzahl der aromatischen Amine, den einfachsten Weg zur Darstellung:

$$X \cdot NO_2 + 6\,H = X \cdot NH_2 + 2\,H_2O.$$

Zinin[1] war der erste, dem die Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe gelang. Er bediente sich des Schwefelammoniums in alkoholischer Lösung:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2S = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O + 3S.$$

In der Regel bedient man sich einer mit Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung in die Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Mit Vorliebe wird diese Methode zur Reduktion von Polynitroverbindungen angewandt, wenn es sich um die teilweise Reduktion der Nitrogruppen handelt. Namentlich ist dieser Weg von Wichtigkeit bei der Darstellung des Metanitroanalins, welches, wenn auch in beschränktem Masse, als Ausgangsmaterial für einige Azofarbstoffe dient.

Die Technik[2] hat sich einer von Béchamp[3] aufgefundenen Methode bemächtigt, welche in Anwendung von feinverteiltem Eisen in Gegenwart einer Säure beruht. Béchamp benutzte Essigsäure; in der Technik verwendet man die billigere Salzsäure. Der

---

[1] *Ann.* **44**. 286 (1842).
[2] Caro, B. **25**. 988 (1892).
[3] *Ann. ch.* (3) **42**. 186 (1854).

Prozess kann für das Beispiel des Nitrobenzols durch die Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3FeCl_2$$

ausgedrückt werden.

Allein man braucht eine viel geringere Menge an Säure als dieser Gleichung entspricht. Es erklärt sich dieses wahrscheinlich dadurch, dass bei Gegenwart eines Chlorids — in diesem Falle des anfangs gebildeten Eisenchlorürs — Nitrobenzol von fein verteiltem Eisen und Wasser glatt entsprechend der Gleichung:

1. $C_6H_5NO_2 + 6FeCl_2 + 4H_2O = C_6H_5NH_2 + 6Fe\begin{matrix}Cl_2\\OH\end{matrix}$

2. $3FeCl_2OH + Fe = 3FeCl_2 + Fe(OH)_3$

reduziert wird [1].

Sehr gut und für Laboratoriumszwecke zweckmässig ist die sehr glatt verlaufende Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür in Gegenwart von starker Säure [2]:

$$C_6H_5.NO_2 + 3Sn + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3SnCl_2 \text{ oder}$$

$$C_6H_5NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3SnCl_4.$$

---

[1] Wohl, *B.* **27**. 1436, 1815 (1894).

[2] Vgl. Lassar Cohn's *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.*

Selten werden diese Reduktionen mit Zink ausgeführt; doch ist diese Methode für manche Fälle angebracht, wo man zur Freilegung der Reduktionsbase die reduzierte Lösung einer langwierigen Zinnausfällung mittels Schwefelwasserstoffs unterwerfen muss. Dieses kann bei der Zinkmethode umgangen werden, da sich das Zinkhydroxyd viel leichter im überschüssigen Alkali und auch im Ammoniak auflöst.

Man wird diese einfachen und glatten Reduktionsmethoden aus den betreffenden Nitroderivaten stets bevorzugen, wenn der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff leicht zugänglich ist, bei der Nitrierung ein einheitliches Nitroderivat oder mehrere leicht voneinander trennbare Nitroderivate liefert, und wenn bei der Nitrierung diejenige Stelle des Benzolkerns substituiert wird, die man der Amidogruppe zuzuweisen wünscht.

In manchen Fällen wird man sich aber auch mit Vorteil der wichtigen, von Merz und Weith und ihren Schülern ausgearbeiteten Reaktion [1] bedienen, welche es erlaubt, die Hydroxylgruppe der Phenole durch Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Chlorzink, Chlorcalcium oder ähnlichen Mitteln auf Temperaturen zwischen 250° und 300° C gegen Amin auszuwechseln, z. B.:

$$(CH_3)\,(C_3H_7)\,C_6H_3.OH + NH_3 = (CH_3)\,(C_3H_7)\,C_6H_3.NH_2 + H_2O.$$

[1] Buch, *B.* **14**. 2345 (1881); **17**. 2634 (1884). — Merz u. Müller, *B.* **20**. 544 (1887). — P. Müller, *B.* **20**. 1039. — Lloyd, *B.* **20**. 1254.

Dieselbe geht besonders glatt in der Naphtalin- und Anthracenreihe.

Mit der Bildung des primären Amins verläuft hier stets gleichzeitig die Bildung des entsprechenden, sekundären Amins, z. B.:

$$2(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.OH + NH_3 = [(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3]_2NH + 2H_2O.$$

Besonders eignet sich die Reaktion zur Gewinnung von gemischten, sekundären, aromatischen Aminen, wobei man das Ammoniak durch ein aromatisches Amin ersetzt, z. B.:

$$C_6H_5.NH_2 + OH.C_6H_4.CH_3 = C_6H_5NH.C_6H_4.CH_3 + H_2O.$$

Es ist ganz selbstverständlich, dass diese Methode auch eine erhebliche praktische Bedeutung hat. Während man bei diesen Reaktionen in einen schon mit den Seitenketten versehenen Benzolkern die Aminogruppe einführt, besitzt man nun aber andererseits auch die Möglichkeit umgekehrt vorzugehen, d. h. vom einfachsten aromatischen Amin durch Einführung von Seitenketten zu seinen Homologen aufzusteigen. Solche Vorgänge bieten nicht nur ein wissenschaftliches, sondern für einige Fälle auch ein hervorragendes, praktisches Interesse dar.

Man realisiert [1] sie, indem man die halogenwasserstoffsauren Salze der sekundären oder tertiären fett-

[1] *B.* **4**. 742 (1871). — *B.* **5**. 704, 720 (1872). — *B.* **7**. 526 (1874). — *B.* **18**. 1821 (1885). — Noelting und Baumann, *B.* **18**. 1149 (1885). — Noelting und Forel, *B.* **18**. 2680 (1885). — *B.* **21**. 640, 642 (1888). — *Journ. Soc.* **61**. 420 (1892).

aromatischen Amine bezw. die quaternären Ammoniumsalze auf höhere Temperatur erhitzt. Von grosser Wichtigkeit ist der Umstand, dass die Alkylreste der fett-aromatischen Amine verhältnismässig leicht in Form von Alkylchloriden abgespalten werden können [1]. Erhitzt man Dimethylanilin in einem Strome trockener Salzsäure gegen 180°, so entwickelt sich Chlormethyl und es bleibt schliesslich Anilinchlorhydrat zurück:

$$C_6H_5N(CH_3)_2HCl + 2HCl = C_6H_5.NH_2.HCl + 2CH_3Cl.$$

Derselbe Vorgang spielt sich offenbar zunächst ab, wenn die salzsauren Salze für sich in geschlossenen Gefässen auf höhere Temperatur erhitzt werden; allein die Reaktion geht dann weiter, indem das nascierende Chloralkyl den Eintritt des Alkylrestes in den Benzolkern veranlasst, z. B.:

$$C_6H_5.NH(C_2H_5)HCl \rightarrow C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.Cl \rightarrow C_2H_5.C_6H_4.NH_2HCl.$$

so kommt eine Uebertragung der Alkylreste aus der Amidogruppe in den Benzolkern zustande[2].

Durch Anwendung dieser Reaktion gelang es A. W. Hofmann ein Anilin herzustellen, in welchem alle fünf Kernwasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind:

$$(CH_3)_3\ C_6H_2.N(CH_3)_2HCl = (CH_3)_5C_6.NH_2.HCl.$$

---

[1] *B.* **6**. 677 (1873). — *B.* **10**. 600 (1877).
[2] *B.* **4**. 742 (1871). — *B.* **5**. 704 (1872). — B. **7**. 526 (1874).

In dieser höchst eigentümlichen, von A. W. Hofmann und Martius entdeckten «Wanderung der Alkylgruppen» besitzt man eine auch technisch sehr wichtige Methode zur Darstellung von Anilinhomologen — der Toluidine, Xylidine usw. — Von den drei isomeren Toluidinen besitzt wohl die Ortho- und Paraverbindung als Zwischenprodukt der Teerfarbenindustrie eine kaum geringere Bedeutung als das Anilin selbst, und auch das Metatoluidin findet neuerdings einige Verwendung.

Das Anilin sowie seine Homologen sind farblose Verbindungen von ausgeprägt basischem, aber nicht alkalischem Charakter. Sie lösen sich daher in Mineralsäuren, wie auch in organischen Säuren auf, indem sie wasserbeständige Salze, wie z. B. $C_6H_5 . NH_2 . HCl$ bilden. Aber im Gegensatz zu den aliphatischen Aminen zeigen sie nicht alkalische Reaktion gegen Lackmus und Phenolphtalein und vermögen schwer Kohlensäure anzuziehen. In Wasser sind diese Basen wenig löslich, in Alkohol leicht löslich, unzersetzt destillierbar.

Ihre Amidgruppe ist zu den verschiedensten Reaktionen befähigt; sie ist durch salpetrige Säure diazotierbar, durch Einwirkung von Eisessig acetylierbar, reagiert mit Chloroform und alkoholischem Kali unter Bildung von Isonitrilen, mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von disubstituierten Thioharnstoffen.

Zur raschen Identifizierung der einzelnen Amine bedient man sich häufig der Acetylderivate, oder der Thioharnstoffe welche durch Behandlung der Basen mit Eisessig bezw. mit Schwefelkohlenstoff leicht ge-

wonnen und auch in kleinen Mengen durch ihre Schmelzpunkte erkannt werden können, da sie sehr schön kristallisieren. Die Wasserstoffatome des Benzolkerns andererseits sind gleichfalls leicht substituierbar. Die typischen Eigenschaften und Reaktionen dieser aromatischen Amine werden am zweckmässigsten am Beispiel des Anilins erläutert.

Wie das Anilin und seine Homologen sich von den aliphatischen Aminen erheblich in der Basizität unterscheiden, so verhalten sie sich auch, wie schon oben kurz bemerkt, in manchen Umwandlungen wesentlich abweichend. Vor allem ist hier das Verhalten gegen salpetrige Säure hervorzuheben. Es ist schon erwähnt worden, dass die primären aromatischen Amine, sofern ihre Amidogruppe im Kern gebunden ist, allgemein durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen übergeführt werden:

$$C_6H_5.NH_2\,HCl + HNO_2 = C_6H_5N : N.Cl + 2H_2O,$$

während bei den aliphatischen, primären Aminen in der Regel die salpetrige Säure direkt einen Austausch von Amid gegen Hydroxyl bewirkt; lediglich bei den Estern der aliphatischen Amidosäuren hat man die Fähigkeit in Diazoverbindungen überzugehen beobachtet. Aber auch von den so entstehenden aliphatischen Diazoestern unterscheiden sich die eigentlichen aromatischen Diazokörper noch wesentlich, da sie mit Mineralsäuren zu salzartigen Verbindungen, wie $C_6H_5.N : N.Cl$, $C_6H_5.N : N.NO_3$ usw. zusammen-

treten und auf Phenole in alkalischer Lösung sehr glatt unter Bildung von intensiv gefärbten Azokörpern reagieren:

$$C_6H_5.N : N.Cl + C_6H_5.OH = C_6H_5.N : N.C_6H_4.OH + HCl.$$

Auch Schwefelkohlenstoff wirkt auf aromatische Amine anders ein, als auf aliphatische. Während aliphatische Amine in energischer Reaktion Schwefelkohlenstoff meist in der Kälte fixieren, um die dithiocarbaminsauren Salze zu bilden, wirken aromatische Amine auf Schwefelkohlenstoff meist in der Kälte nicht ein, reagieren dagegen sehr glatt beim Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung eines disubstituierten Thioharnstoffs:

$$2C_6H_5.NH_2 + CS_2 = H_2S + (C_6H_5NH)_2\ CS.$$

Der Diphenylthioharnstoff[1] ist ein wegen seiner Zugänglichkeit und seiner glatten Reaktionen ganz besonders vielseitig untersuchter Körper.

Von Wichtigkeit und Interesse ist das mannigfaltige Verhalten mancher Amine gegen Oxydationsmittel[2]. Am Beispiel des Anilins sehen wir es am treffendsten.

---

[1] *Ann.* **68**. 39. — *Ann.* **57**. 266; **70**. 142. — *B.* **2**. 453, 455. — *B.* **2**. 498. — Merz und Weith, *Zeitschr. Chem.* 1869, 583. — *Ann.* **166**. 143. — *B.* **4**. 144. — *B.* **6**. 967; **7**. 10, 1303; **9**. 812. — *B.* **9**. 994. — *B.* **12**. 772. — *B.* **14**. 2638 Anm. — *Ann.* **221**. 21. — *B.* **19**. 1821. — *B.* **23**. 271. — Cain und Cohen, *Journ. Soc.* **59**. 328. — Werner, ebenda 396.

[2] *Ib.* 1863, 415. — *Ann.* **142**. 364. — *B.* **10**. 1936; **11**, 1202; **14**. 1383; **25**, 3574. — Prudhomme, *Bull.* (3) **7**. 621 (1892). — *B.* **26**. 496. — *B* **26**. 3083.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man ziemlich beträchtliche Mengen von Azobenzol $C_6H_5N = NC_6H_5$, indem daneben Ammoniak und Oxalsäure entstehen. Neben dem Azobenzol erhielt man in verdünnter Lösung Monophenylchinondiimid:

das mit Säuren Emeraldin gibt (Caro, Willstaetter). Unter passenden Bedingungen entsteht auch Nitrobenzol in geringer Menge.

Wasserstoffsuperoxyd in neutraler oder alkalischer Lösung liefert ebenfalls Nitrobenzol, Azobenzol, ferner auch Paraamidophenol.

Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht reichlich Chinon (aus intermediär gebildetem Anilinschwarz). Häufig treten auch kompliziertere Derivate des Chinons als Oxydationsprodukte des Anilins auf, so bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung das Dianilidochinonanilid.

Das wichtigste und interessanteste Oxydationsprodukt des Anilins ist das «Anilinschwarz», ein wichtiger Farbstoff. Diese Oxydation wird unter den mannigfachsten Bedingungen, aber stets sauer ausgeführt, z. B. durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung, durch chlorsaure Salze bei Gegenwart gewisser Metall-

salze; das Anilinschwarz bildet sich auch bei der Elektrolyse von Anilinsalzen.

Willstätter und Green haben sich insbesondere grosse Verdienste durch die Aufklärung des Wesens des Anilinschwarz erworben. In der Schwarzfärberei nimmt das Anilinschwarz eine hervorragende Stellung ein.

Wenn sonach die Amine gegen Oxydationsmittel ziemlich empfindlich sind, so zeigt umgekehrt ganz allgemein ihre glatte Bildung unter der Einwirkung starker Reduktionsmittel aus den betreffenden Nitroderivaten, dass sie gegen reduzierende Agentien erhebliche Widerstandskraft besitzen. Bei Reduktion des Anilins in Gegenwart von Katalysatoren bildet sich Hexahydroanilin (Aminocyclohexan); bei der Ausführung der Reduktion nach Sabatier entsteht daneben auch Dodekahydrodiphenylamin $(C_6H_{11})_2NH$. Erwähnt sei noch, dass man bei sehr energisch verlaufender Reduktion des Nitrobenzols das Auftreten von Benzol und Ammoniak beobachtet[1], Produkte, welche einer weitergehenden Reduktion des nascierenden Anilins entstammen.

Das Anilin als primäre Base — und ebenso seine Homologen — gehen durch Austausch ihrer Amidwasserstoffatome gegen einwertige Kohlenwasserstoffreste in sekundäre und tertiäre Basen über. Man kann die durch Eintritt aliphatischer Reste entstehenden Basen, wie $C_6H_5 . N(CH_3)_2$, als «fettaromatische

[1] Vgl. Scheurer-Kestner, *Ib.* 1862, 414.

Amine» von den «rein aromatischen Aminen», wie $C_6H_5 . NH . C_6H_5$, absondern. Die Glieder der beiden Gruppen sind im Verhalten und in den Bildungsweisen nicht unwesentlich von einander unterschieden.

Manche tertiäre, fett-aromatische Amine können durch Addition von Halogenalkyl in quaternäre Ammoniumverbindungen, wie $C_6H_5 . N(CH_3)_3J$. verwandelt werden.

Die Einführung der Alkylreste in die Amidgruppe der Amine gelingt leicht durch Behandlung mit den Halogenalkylen[1]; man erhält ein Gemisch von unangegriffenem Amin mit Mono- und Dialkylanilin. Die Reaktion verläuft ganz ähnlich der Einwirkung von Halogenalkylen auf Ammoniak. Dieser Methode bedient man sich zweckmässig im Laboratorium zur Darstellung von alkylierten Aminen. Die Industrie[2] dagegen, welche grosser Mengen tertiärer, fett-aromatischer Amine bedarf, benutzt ein von Bardy ausgebildetes Verfahren, welches zwar auf dem gleichen Prinzip beruht, aber die Verwendung der fertigen Halogenalkyle vermeidet. Man erhitzt nämlich Anilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Alkohol in Autoklaven auf 180—200° C, wobei man demgemäss die

---

[1] *Ann.* **74**. 128. — *B.* **10**. 591.

[2] Vgl. Friedländer, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* 1877—1887 (Berlin 1888), S. 6 u. 22. — Vgl. auch Poirrier und Chappat, *Bull.* **6**. 502 (1866). — Kraemer u. Grodzky, *B.* **13**. 1005 (1880). — Harmsen, *Fabrikation der Teerfarbstoffe und ihre Rohmaterialien* (Berlin 1889), S. 75 ff.

Wirkung nascierender Alkylchloride bezw. Sulfate ausnutzt:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + CH_3OH = C_6H_5.NH_2 + CH_3Cl + H_2O$$

$$C_6H_5.NH_2. + CH_3Cl = C_6H_5.NH(CH_3)\,HCl$$

$$C_6H_5.NH(CH_3).HCl + CH_3OH = C_6H_5.N(CH_3)_2\,HCl + H_2O.$$

Bei niedrigerer Temperatur gelingt die Alkylierung, wenn man statt der Chlorhydrate die Bromhydrate oder Jodhydrate mit den Alkoholen erhitzt[1].

Wenn nach dieser Methode durch Einhaltung passender Bedingungen zwar die direkte Darstellung tertiärer Amine — namentlich des Dimethylanilins — in fast reinem Zustande gelingt, so ist es doch meist nicht möglich, die Alkylierung derart zu leiten, dass sie bei der Bildung des sekundären Amins stehen bleibt; es bildet sich vielmehr neben dem sekundären Amin stets in beträchtlicher Menge das tertiäre, während eine entsprechende Menge des primären Amins unverändert bleibt. Man ist daher genötigt, für die Reindarstellung des sekundären Amins eine Trennung — am einfachsten vermittels salpetriger Säure oder auch vermittels Benzosulfochlorids — vorzunehmen.

Man besitzt indessen auch indirekte Methoden zur Darstellung von sekundären Aminen, welche in vielen Fällen zu ihrer Reingewinnung empfehlenswerter sein werden. So kann man Methylanilin gewinnen[2], indem

---

[1] Reinhardt und Staedel, *B.* **16**. 29.

[2] *B.* **10**. 327. — Vgl. ferner Pictet und Crepieux, *B.* **21**. 1106.

man Acetanilid $C_6H_5.NH.COCH_3$ in Form seiner Natriumverbindung mit Jodmethyl behandelt:

$$C_6H_5.NNa.COCH_3 + CH_3J = C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_3 + NaJ$$

und das derart gebildete Methylacetanilid durch Alkali verseift:

$$C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_3 + KOH = C_6H_5.NH.(CH_3) + OK.CO.CH_3$$

Aus gewissen Aldehydderivaten des Anilins erhält man Monoalkylaniline durch Reduction[1], z. B.

$$C_6H_5.NH_2 + C_5H_{10}O = C_6H_5.N : C_5H_{10} + H_2O$$

$$C_6H_5.N : C_5H_{10} + 2H = C_6H_5.NH.C_5H_{11}.$$

Aus den α-Anilidinfettsäuren durch trockene Destillation[2] z. B.:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_5CHBr.CO_2H = C_6H_5.NH.CH(C_2H_5)CO_2H + HBr$$

$$C_6H_5.NH.CH(C_2H_5).CO_2H = CO_2 + C_6H_5.NH.CH_2.C_2H_5$$

Unter den einzelnen fett-aromatischen Aminen ragt an praktischer Bedeutung das Dimethylanilin hervor; es gehört zu den wichtigsten Zwischenprodukten

---

[1] *B.* **25**. 2029, 2043.
[2] *B.* **25**. 2314.

der Teerfarben-Industrie. Es dient zur Herstellung des Methylvioletts, des Auramins, des Krystallvioletts, des Methylenblaus, des Malachitgrüns usw. In viel geringerem Umfang wird Diäthylanilin für die Farbentechnik verwendet; auch Monomethyl- und Monoäthylanilin werden zwar technisch hergestellt, aber bei weitem nicht in so grossen Mengen wie das Dimethylanilin.

Seinen Bildungsweisen und seinem Verhalten nach ist der typische Vertreter für die Gruppe der rein aromatischen, sekundären Amine das Diphenylamin[1] $(C_6H_5)_2NH$, eine von A. W. Hofmann entdeckte Base, welche gegenwärtig in grossen Mengen für die Farbenindustrie fabriziert wird; man bedient sich dafür ihrer reichlichen Bildung beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin auf etwa 200° (Girard und de Laire):

$$C_6H_5 . NH_2 + C_6H_5 . HCl = C_6H_5 . NH . C_6H_5 + NH_4Cl.$$

Auch kann man Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol mit Anilin in Gegenwart von Chlorzink darstellen:

$$C_6H_5 . NH_2 + OH . C_6H_5 = H_2O + C_6H_5 . NH . C_6H_5$$

eine Reaktion, welche vielfach variiert werden kann und für die Gewinnung mancher unsymmetrischer

[1] *Ann.* **132**. 163. — De Laire, Girard u. Chapoteaut, *Zeitschr. Chem.* 1866, 438. — *B.* **5**. 284. — Girard u. de Laire, *Compt. rend.* **74**. 1558. — *B.* **6**. 1511; **13**. 1298; **17**. 2634; **19**. 2901; **23**. 2540. — *Ann.* **174**. 180; **238**. 363. — Lobry de Bruyn, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **10**. 784.

sekundärer Amine, wie $C_6H_5.NH.C_{10}H_7$ sehr zweckmässig ist. In der Farbenindustrie wird das Diphenylamin namentlich zur Darstellung orangegelber Azofarbstoffe — Diphenylaminorange und Metanilgelb — und blauer Triphenylmethanfarbstoffe verwendet.

Rein aromatische tertiäre Amine sind nur schwer zugänglich und bisher wenig untersucht. Das Triphenylamin[1] $(C_6H_5)_3N$ — die denkbar einfachste Verbindung dieser Art — kann man in schlechter Ausbeute gewinnen, indem man in siedendem Diphenylamin Natrium auflöst und nun Brombenzol auf das Diphenylaminnatrium wirken lässt:

$$(C_6H_5)_2N.Na + C_6H_5.Br = NaBr + (C_6H_5)_3N.$$

Besser gelingt die Synthese aus Diphenylamin, Brombenzol und metallischem Kupfer, ev. unter Zusatz von Kupferjodür (Irma Goldberg).

Aus einem Vergleich des basischen Charakters beim Ammoniak, Anilin, Diphenylamin und Triphenylamin tritt besonders deutlich die negative Natur der Phenylgruppe hervor. Die basische Natur des Diphenylamins ist durch den Eintritt einer zweiten Phenylgruppe gegenüber dem Anilin schon bedeutend abgeschwächt; zwar tritt das Diphenylamin mit starken Säuren noch zu Salzen zusammen, aber von Wasser werden diese Salze sofort zersetzt. Das Triphenylamin

[1] *B.* **6**. 1514 : **18**. 2156.

ist keine Base mehr. Mit Chlorwasserstoff vereinigt es sich nicht zu einem Chlorhydrat.

Die Alkylderivate des Anilins reagieren auf jeden Fall auch nicht alkalisch; sie treten aber mit 1 Mol. Säure zu wasserbeständigen Salzen zusammen.

Von grossem Interesse ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf sekundäre Amidobasen, deren Reaktionen mit primären Amidoderivaten wir schon besprochen haben. Durch Einwirkung von nascierender salpetriger Säure auf die saure Lösung dieser Basen entstehen Nitrosamine:

$$C_6H_5 . NH . CH_3 + NO . OH = C_6H_5 . N(NO)CH_3 + H_2O.$$

$$(C_6H_5)_2 NH + NO . OH = (C_6H_5)_2 N . NO + H_2O.$$

Diese Körper werden häufig zur Charakterisierung und Isolierung der sekundären Anilin-Abkömmlinge benutzt. Erwärmt man die Nitrosamine mit Phenol und Schwefelsäure gelinde, giesst darauf in Wasser und übersättigt mit Alkali, so erhält man eine prächtige königsblaue Lösung[1] (Liebermannsche Reaktion).

Ein sehr interessantes Verhalten der Nitrosamine von sekundären aromatischen Basen haben Untersuchungen von O. Fischer und Hepp[2] kennen gelernt; unter dem Einfluss alkoholischer Salzsäure erleiden sie eine Umlagerung; die Nitrosogruppe tauscht mit dem

---

[1] *B.* **7**. 248; **15**. 1529.

[2] *B.* **19**. 2991. — *B.* **20**. 1247.

paraständigen Wasserstoffatomen des Benzolkerns den Platz, z. B.:

Diese Reaktion bietet ein Beispiel für die sehr häufig beobachtete Erscheinung, dass Substituenten der Amid- oder Hydroxylgruppe ihre Plätze mit para- oder seltener orthoständigen Wasserstoffatomen des Benzolkerns auswechseln. Manche tertiäre fett-aromatische Amine unterscheiden sich indess von den tertiären aliphatischen Aminen wesentlich darin, dass sie mit salpetriger Säure ausserordentlich leicht und glatt reagieren, wobei hier auch das zum Stickstoffatom paraständige Wasserstoffatom des Benzolkerns austritt:

$$(CH_3)_2 . N . C_6H_5 + OH . NO = (CH_3)_2N . C_6H_4 . NO + H_2O.$$

Diese Paranitrosoderivate der tertiären Anilinbasen sind auch von grosser praktischer Bedeutung. Ihr Prototyp ist das von Baeyer und Caro entdeckte Nitrosodimethylanilin[1], das in der Farbenindustrie als Durchgangsmaterial für die Gewinnung wichtiger Farbstoffe

[1] *B.* **7**. 809, 963; **8**. 616; **12**. 523; **19**. 2010; **26**, 1313; **27**. 607. **26**. 1756. — Dafert, *Monatsschr.* **4**. 503. — Meldola, *Journ. Soc.* **39**. 37.

Methylenblau, Gallocyanine usw. — in grossen Mengen benutzt wird.

Da beim Einwirken von salpetriger Säure auf primäre Amine Diazoverbindungen entstehen, so ist dieser Weg zur Herstellung dieser Nitrosoderivate ausgeschaltet; sie existieren aber und werden mittelst anderer Methoden erhalten. Wenn man Nitrosophenol mit Salmiak und essigsaurem Ammoniak unter Zusatz von wenig Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man das Paranitrosoanilin[1], wie folgt:

$$C_6H_4\,(NO).\,OH + NH_3 = C_6H_4\,(NO).\,NH_2 + H_2O.$$

Das isomere $C_6H_5.\,NH.\,NO$ — Isodiazobenzol[2] — ist in Form seines Kaliumsalzes existenzfähig, welches mit alkalischer Phenollösung zusammengebracht, im Gegensatz zu den Diazoverbindungen keine Azofarbstoffe liefert. Versetzt man das Kaliumsalz mit irgend einer Säure, so tritt fast momentan Umlagerung ein in das entsprechende Diazosalz:

$$C_6H_5.\,NK.\,NO + 2HCl = C_6H_5.\,N=N.\,Cl + KCl + H^2O.$$

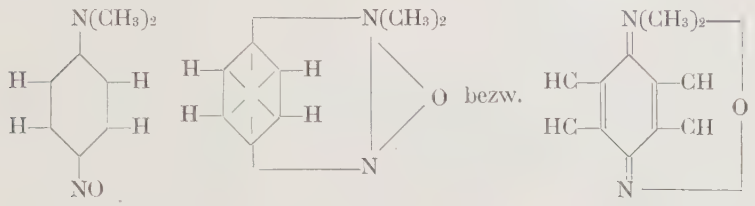
Die Kenntnis der sehr interessanten, im Kern nitrosierten Derivate aromatischer Amine verdankt man namentlich Untersuchungen von Baeyer und Caro, sowie von Otto Fischer und Hepp. Während man früher

---

[1] *B.* **20.** 2474; **21.** 684.

[2] *B.* **27.** 514. — Bamberger, ebenda, 1179, 2582. — Hantzsch, ebenda, 1702.

in den Verbindungen die Nitrosogruppe — NO als einwertigen Substituenten eines Benzolwasserstoffatomes annahm, ist man jetzt geneigter, sie als Chinonderivate anzusprechen[1]:



I. II. III.

Diese Auffassung entspricht den Anschauungen, welche im Lichte neuerer Untersuchungen für die nahe verwandte Klasse der Nitrosophenole geboten erscheinen.

Die Reaktionsprodukte der Aldehyde auf Amine[2] haben in neuester Zeit eine schärfere Charakterisierung durch v. Miller und Plöchl erfahren. Die aliphatischen Aldehyde reagieren mit Aminen unter Wärmeentwicklung und Wasseraustritt; die im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 . \underset{\underset{O}{\|}}{C}H + NH_2 . C_6H_5 = H_2O + CH_3 . CH : N\,C_6H_5$$

primär entstehenden Produkte konnten indess bisher nicht in reiner Form charakterisiert werden.

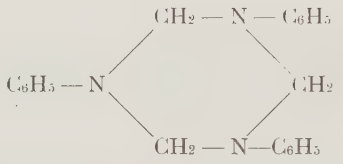
---

[1] *Ber.* **20.** 1252.

[2] *Ann. Suppl.* 3, 343. — *Ann.* **174**, 181. — Bardy, *Compt. rend.* **73.** 751. — Girard, *Ib.* 1875, 685. — *Ber.* **25.** 2020; **27.** 1281; 1296. — *B.* **25.** 2072.

Wenn man diese als Oele auftretenden Reaktionsprodukte stehen lässt, so gehen sie durch Polymerisation in feste, kristallinische Basen über. Dieser Polymerisationsprozess verläuft aber bei den einzelnen Kondensationsprodukten in zwei durchaus verschiedenen Richtungen.

In manchen Fällen bilden sich Verbindungen, welche sich als tertiäre Basen erweisen; in diese Gruppe gehört das aus Formaldehyd und Anilin leicht erhältliche, schön kristallisierende Anhydroformaldehydanilin:



In anderen Fällen dagegen erhält man dimolekulare Produkte, deren Verhalten zeigt, dass sie eine Imidgruppe im Molekül enthalten. Sie sind wahrscheinlich als Produkte einer aldolähnlichen Kondensation aufzufassen:

$$C_6H_5 . N : CH . CH_3 + C_6H_5 . N : CH . CH_3 =$$
$$C_6H_5 . N : CH . CH_2—CH—CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH — C_6H_5$$

Die Reaktion der aromatischen Aldehyde auf Amidobasen verläuft viel einfacher und führt zu den

monomolekularen, gut kristallisierbaren Kondensationsprodukten, wie

$$C_6H_5 . N = CH : C_6H_5$$

usw.

Die im Kern substituierten aromatischen Amine treten mit Säurehydraten in Reaktion. Es bestehen da aber gewisse Unterschiede im Verlaufe dieses Prozesses. Während die primären Amine mit Leichtigkeit in Reaktion treten[1], z. B.:

$$C_6H_5 . NH_2 + OH . CO . CH_3 = H_2O + C_6H_5 . NH . CO . CH_3$$

so wickeln sich diese Prozesse, namentlich bei den rein aromatischen sekundären Basen, keineswegs ebenso leicht ab. So bildet sich Formanilid: $C_6H_5 . NH . CHO$ schon sehr reichlich und rasch beim Kochen von Anilin mit verdünnter wässriger Ameisensäure. Essigsäure wirkt bedeutend schwächer als Ameisensäure und muss in konzentriertem Zustande für die Darstellung von Acetanilid $C_6H_5 . NH . CO . CH_3$ verwendet werden.

Diphenylamin lässt sich zwar noch durch konz. Ameisensäure bei 100° in Formyldiphenylamin $(C_6H_5)_2 N(CHO)$ überführen; die Acetylverbindung des Diphenylamins $(C_6H_5)_2N.COCH_3$ kann nicht mehr analog dem Acetanilid durch Kochen von Diphenyl-

---

[1] *Versuche über den Verlauf der Anilidbildung* vgl. bei MENSCHUTKIN, *J. pr.* (2) **26**. 208. — *Ber.* **15**. 2502; **15**. 1977.

amin mit Eisessig hergestellt werden, vielmehr ist zu ihrer Bildung die Anwendung von stärkeren Acetylierungsmitteln — Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid — erforderlich:

$$(C_6H_5)_2 . NH + (CH_3CO)_2O = (C_6H_5)_2N . COCH_3 + CH_3 . CO . OH.$$

Unter den Säurederivaten der Amine besitzt das Acetanilid[1] $C_6H_5 . NH . CO . CH_3$ hervorragende Bedeutung in vielen Richtungen; so wird es als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Anilin-Substitutionsderivaten ausserordentlich häufig gebraucht. Im Jahre 1886 wurde es von Cahn und Hepp als ausgezeichnetes Antipyreticum erkannt; seitdem wird es als Arzneimittel unter dem Namen «Antifebrin» vielfach gebraucht und für diesen Zweck technisch hergestellt. Oxalsäure[2] und Bernsteinsäure[3] wirken auf die primären Amine so ein, dass, je nach den Bedingungen, nur ein Molekül des Amins mit der Säure sich unter Wasserabspaltung, vereinigt oder 2 Moleküle Amin mit der betreffenden Säure zusammentreten:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_2\ C_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} CO\ NH\ C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CO\ NH\ C_6H_5 \\ | \\ CO\ NH\ C_6H_5 \end{matrix}$$

I. II.

[1] *Ann.* **87**. 164; **131**. 288. — *Ann. Suppl.* 7, 122. — *Ann.* **245**. 375. — *Ber.* **7**. 624; **18**. 1340. **21**. 1111. — *Ib.* 1864, 425. — Cahn u. Hepp, *Pharm. Centralhalle* 27, 415. — *Zeitschrift f. phys. Chem.* 12. 295. — *Arch. f. Pharm.* 232, 249. — Perier, *Compt. rend.* 119, 90.

[2] *Ann.* **60**. 308; **68**. 15; **73**. 180; 279, 59. — *Ber.* **21**c. 288; **22**. 3350; **23**. 2245. — *Zeitschr. Chem.* 1868, 858. — *Journ. Soc.* **61**. 459.

[3] *Ann.* **68**. 27; 162, 165; 209, 373. — *J. pr.* (2), 31, 17.

Von theoretischer Wichtigkeit und Interesse ist die Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Amin und Chloroform, wobei sich im Falle von Anilin das Phenylisocyanid bildet[1]:

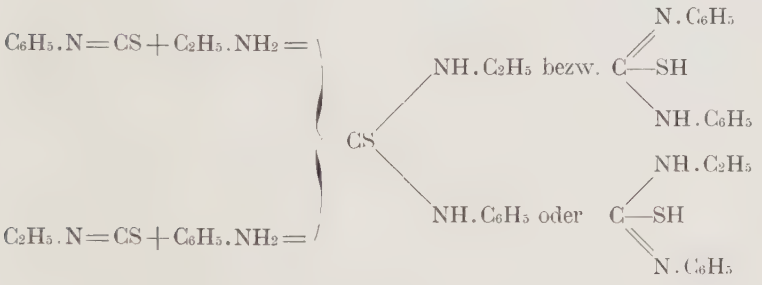
$$C_6H_5 . NH_2 + Cl_3 \equiv CH + 3KOH = C_6H_5 . N : C + 3KCl + 3H_2O.$$

Wenn man nun auf das Anilin mit Thiophosgen einwirkt:

$$C_6H_5 . NH_2 + CSCl_2 = 2HCl + C_6H_5 . N : CS$$

so resultiert als Endprodukt das Phenylsenföl $C_6H_5 . N : CS$.

Kombiniert man nun Amine andererseits mit den Senfölen, so erhält man disubstituierte Thioharnstoffe, wobei es sich gezeigt hat, dass man zu identischen Verbindungen gelangt, gleichgültig welches Radikal man in Form des Senföles anwendet[2]:



Wenn man anstatt primäre Amine sekundäre in

[1] *Ann.* 144. 117. — *Ber.* **6**. 210. — *Ann.* 270, 267.
[2] *Ber.* **8**. 1523.

Reaktion mit Senfölen bringt, so entstehen trisubstituierte Thioharnstoffe[1]:

$$C_6H_5.N = CS + NH(CH_3).C_6H_5 = C_6H_5.NH.CS.N(CH_3)(C_6H_5)$$

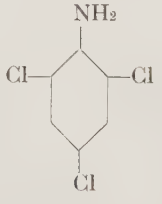
bezw. $C_6H_5.N = C(SH).N(CH_3)(C_6H_5)$

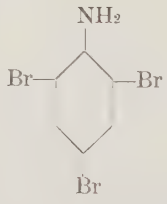
Interessant ist es, dass beim Zusammenbringen von Anilin und Schwefelkohlenstoff in alkalischer Lösung die Reaktion wie folgt verläuft:

$$C_6H_5.NH_2 + CS_2 + KOH = C_6H_5.NH.CS.SK + H_2O.$$

Es entsteht also das Kaliumsalz der Phenyldithiocarbaminsäure, während bei anderen Bedingungen, wie wir es bereits gesehen haben, sich $CS(NHC_6H_5)_2$ bildet.

Die Amine lassen sich halogenieren, sulfonieren und nitrieren. Der Austausch der Kernwasserstoffatome des Anilins gegen Halogen[2] gelingt äusserst leicht und man gelangt spielend unter geeigneten Bedingungen zu folgenden Verbindungen:





[1] Gerhardt, *Ber.* **17**. 2088. 3033. — Billeter und Strohl, *Ber.* **21**. 106. — Billeter und v. Pury, *Ber.* **26**. 1685.

[2] *J. pr.* (2) **48**. 75, 315.

Da die Amidgruppe mancher Amine gegen viele Agentien sehr empfindlich ist, so muss man in der Regel vor der Ueberführung des Anilins in Substitutionsprodukte sie in geeigneter Weise schützen. Man erreicht diesen Zweck sehr bequem, indem man statt des gegebenen Amins die betreffende Acetverbindung der Substitution unterwirft. Nach Ausführung der Substitution kann dann die Acetylgruppe wieder durch Verseifung entfernt werden, z. B.:

$$C_6H_5.NH_2 + OH.CO.CH_3 = C_6H_5.NH.CO.CH_3 + H_2O$$

$$C_6H_5.NH.CO.CH_3 + Br_2 = C_6H_4Br\ NH.CO.CH_3 + HBr$$

$$C_6H_4.Br.NH.CO.CH_3 + KOH = C_6H_4Br.NH_2 + OK.CO.CH_3$$

Das Acetylieren der Amidogruppe hat auch in manchen Fällen den Zweck, die darauffolgende Substitution auf Zwischenstadien festzuhalten.

In manchen Fällen bewirkt auch schon die Gegenwart einer starken Säure durch Salzbildung einen ausreichenden Schutz der Amidogruppe. Beim Nitrieren der Amine, je nachdem die Bedingungen getroffen sind, erhält man ganz verschiedene Substitutionsprodukte, z. B.:

1. Nitriert man Anilin in kalter englischer Schwefelsäure, gelöst mit der für den Eintritt einer Nitrogruppe berechneten Menge rauchender, stark mit Schwefelsäure verdünnter[1] Salpetersäure unter starker Ab-

[1] *Ann.* **208**. 299.

kühlung, so erhält man sehr reichlich Meta- und Paraverbindung, Orthoverbindung nur spärlich.

2. Wenn anstatt des Anilins, das Acetanilid genommen wird[1], so erhält man fast ausschliesslich Paraverbindung, nur bei wenig Säure; bei vieler Säure auch Meta und stets etwas Ortho, um so mehr, je höher die Temperatur.

3. Bei der Nitrierung von Dimethylanilin[2] mit Salpeterschwefelsäure, in Gegenwart von vieler konzentrierter Schwefelsäure, entsteht als Hauptprodukt das Metanitrodimethylanilin. Daneben auch nicht unerheblich Para, aber kein Orthonitrodimethylanilin oder jedenfalls nur Spuren davon.

Wir sehen, dass von Fall zu Fall der Verlauf der Nitrierung verschieden und von den Bedingungen wesentlich abhängig ist.

Durch den Eintritt von Halogenatomen, stärker noch durch den Eintritt von Nitrogruppen in den Benzolkern, wird die basische Natur der Amine abgeschwächt. Die derart substituierten Amine bilden daher nicht so beständige Salze, wie die betreffenden Amine selbst; ihre Salze werden vielmehr vom Wasser teilweise oder vollständig dissoziiert. Es zeigt sich nun bezüglich der Basizität, dass dieser Einfluss in der Metastellung am geringsten ist. Umgekehrt wird der saure Charakter einer acetylierten Amidogruppe durch die im Kern befindlichen Nitrogruppen verstärkt, und

---

[1] *Ber.* **17**. 261. — *Ib.* 1875, 344.

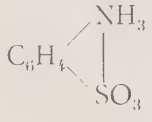
[2] *Ber.* **10**. 761. **17**. 268; **19**. 198; **19**. 545.

wieder ist der Einfluss von der Metastellung aus kaum merkbar, während er in Ortho am stärksten ist.

Praktische Bedeutung für die Teerfarbenindustrie haben vor allem das Paranitroanilin[1], in beschränktem Masse Metanitroanilin, p. Nitroanisidin und Nitro-Orthotoluidin als Komponenten für Azofarbstoffe. Das Hexanitrodiphenylamin[2]

$$NH\,[C_6H_2(NO_2)_2]_2$$

— dessen Ammoniumsalz — ein gelber Farbstoff — unter dem Namen « Aurantia » beschränkte Anwendung zum Färben von Leder fand — dürfte seiner Giftigkeit wegen nicht mehr verwendet werden. Von den durch direktes Sulfurieren der Amine erhaltenen Sulfosäuren spielt die Paramidobenzolsulfosäure, gewöhnlich Sulfanilsäure genannt, in der Farbstoffindustrie eine grosse Rolle. Die Monosulfosäuren der aromatischen Amine sind im kalten Wasser schwer löslich und sind dadurch wesentlich von Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe unterschieden. Wahrscheinlich sind freie Amidosulfosäuren als innere Salze



aufzufassen; dafür spricht auch die Tatsache, dass sich

---

[1] *Chem. Ind.* **17**. 290.

[2] *Ber.* **7**. 1399 ; **9**. 1245.

die freien Säuren meist nicht, die Natriumsalze dagegen, welche jedenfalls eine freie Amidogruppe enthalten, leicht durch Essigsäureanhydrid acetylieren lassen.

Durchaus verschieden von den Amidoderivaten der Benzolhomologen, deren Amidogruppe im Kern sich befindet, sind diejenigen, deren Amidogruppe in der Seitenkette steht demnach gewissermassen aliphatisch gebunden ist, wie:

$C_6H_5.CH_2.NH_2$, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$,

$C_6H_4(CH_2.NH_2)_2$, $C_6H_5.CH:CH.NH_2$

usw.

Für die Darstellung solcher Basen kann man dieselben Methoden, wie für die Gewinnung rein aliphatischer Amine verwenden:

1. Die Einwirkung von aromatischen Halogenderivaten mit aliphatisch gebundenem Halogenatom auf Ammoniak[1] bezw. Amine[2]:

$$C_6H_5.CH_2.Cl + NH_3 = C_6H_5.CH_2.NH_2.HCl$$

$$C_6H_5.CH_2.Cl + NH_2.C_6H_5 = (C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)NH.HCl.$$

---

[1] *Ber.* **24**. 2402; **26**. 1856.

[2] *Ber.* **23**. 2780; **25**. 3581; **26**. 468, 2583.

Es ist zu bemerken, dass auch hier sekundäre und tertiäre Amine $(C_6H_5 . CH_2)_2NH$, $(C_6H_5 . CH_2)_3N$, $(C_6H_5 . CH)_2N—C_6H_5$ jedoch keine Ammoniumverbindungen entstehen.

2. Die Verseifung von Isocyansäurestern.

3. Besonders häufig ist in neuerer Zeit die Gabriel'sche Phtalimidreaktion mit gutem Erfolg für diesen Zweck benutzt worden[1].

4. Auch der Reduktion von Nitrilen[2] bedient man sich mehrfach: $C_6H_5 . CN + 4H = C_6H_5 . CH_2 . NH_2$, wobei man es zweckmässiger gefunden hat, diese Reaktion derart zu modifizieren, dass man das Nitril zunächst mit Schwefelwasserstoff zu einem Thioamid kombiniert[3] und letzteres der Reduktion unterwirft:

$$C_6H_5 . CN + H_2S = C_6H_5 . CS . NH_2$$
$$C_6H_5 . CSNH_2 + 4H = C_6H_5 . CH_2 . NH_2 + H_2S.$$

5. Durch Reduktion der Oxime[4] und Hydrazone[5] der aromatischen Aldehyde, bezw. Ketone erhält man primäre bezw. sekundäre Amine dieser Art; für die Gewinnung mancher sekundären Amine ist die Reduktion der Kondensationsprodukte, welche aus aromatischen Aldehyden mit Ammoniak bezw. primären Aminen entstehen, sehr vorteilhaft[6]:

$$C_6H_5 . CHO + NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . CH : N . C_6H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5 . CH : N . C_6H_5 + H_2 = C_6H_5 . CH . NH_2 . C_6H_5$$

---

[1] *Ber.* **22**. 2142; **25**. 3011. [2] *Ber.* **20**. 1709; **23**. 1026; **26** *Ref.* 196.
[3] *Ber.* **21**. 51. [4] *Ber.* **27**. 2306. [5] *Ber.* **27**. 2306.
[6] *Ann.* **241**. 328; **245**. 279.

6. Endlich sei erwähnt, dass auch die Hofmann'sche Reaktion — Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide — zuweilen gute Dienste leistet[1], z. B. für die Gewinnung von Benzylamin $C_6H_5.CH_2.NH_2$ aus dem Amid der Phenylessigsäure $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$.

Durch diese Reaktionen sind Basen dieser Gruppe, die man unter Bezugnahme auf ihren einfachsten Vertreter — das Benzylamin[2] — als Benzylaminbasen zusammenfassen kann, in erheblicher Zahl gewonnen worden. Doch sei betont, dass auch hier, wie bei den rein aliphatischen Aminen, die Gewinnung grösserer Mengen eine Aufgabe ist, deren Lösung viel Mühe beansprucht. In Bezug auf leichte Zugänglichkeit stehen daher die Benzylaminbasen weit hinter den Anilinbasen zurück.

Gleich den aliphatischen Aminen sind derartige aromatische Amine mit aliphatisch gebundener Amidogruppe durch ammoniakalischen Geruch und alkalische Reaktion ausgezeichnet.

Aus der Luft ziehen sie rasch Kohlensäure an. In Wasser sind sie ziemlich leichter löslich als die Anilinbasen.

Mit salpetriger Säure bilden sie keine Diazoverbindungen, sondern liefern durch Einwirkung derselben direkt die entsprechenden Alkohole oder z. Teil be-

---

[1] *Ber.* **18**. 2738. — Iloogewerf u. van Dorp, *Rec. trav. chim.* **5**. 252.

[2] *Ber.* **14**. 1969; **19**. 748. — *Ann.* **121**. 144: **259**. 304, 307. — *Rec. trav. chim.* **5**. 253; **12**. 186. — *Zeitschr. f. physik. Chem.* **13**. 306. — *Bull. de l'Acad. royale de Sciences de Belgique* (3) **27**. 466.

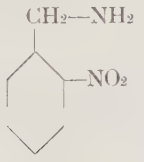
ständige Nitrite, die erst in der Hitze unter Stickstoffabspaltung die Alkohole liefern. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigen sie sich zu dithiocarbaminsauren Salzen.

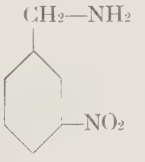
Durch gleichzeitigen Eintritt von Amidogruppen in den Kern und in die Seitenkette entstehen die Amidobenzylamine[1], die folglich die Amidogruppen teils aromatisch, teils aliphatisch gebunden enthalten.

Unter den Versuchen Amidobenzylamine herzustellen, haben nur drei Methoden gute Resultate geliefert:

1. Die Phtalimidmethode, welche darauf beruht, dass man Phtalimidkalium auf Nitrobenzylchlorid einwirken lässt, wobei sich Nitrobenzyl-Phtalimid bildet. Um die plötzlich eintretende Reaktion zu mässigen, wird Benzylcyanid oder Kochsalz als Verdünnungsmittel angewandt.

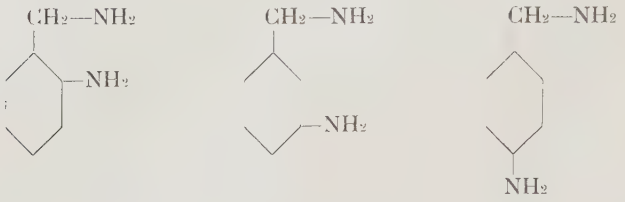
Die Spaltung des Nitrobenzylphtalimids wird mit konz. Salzsäure im Zuschmelzrohr bewerkstelligt und wesentlich erleichtert, wenn man der Salzsäure etwas Eisessig zusetzt, da dieser die Phtalimidverbindung zu lösen vermag. Nach diesem Verfahren wurden mit Erfolg





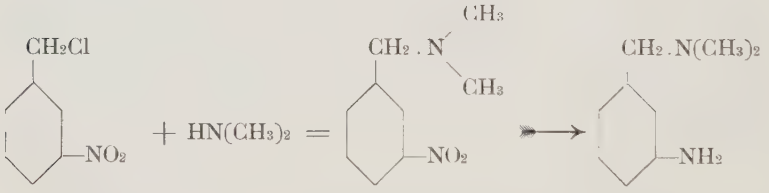
[1] *Ber.* **19**. 1284; **20**. 2229; **20**. 2870; **22**. 2142; **26**. 1892; **26**. 2583. — Vgl. auch *J. pr.* (2) **47**. 345.

hergestellt und nun mit Zinn und Salzsäure zu den betreffenden Amidoverbindungen reduziert:



Nicht immer sind Zinn und Salzsäure die geeignetsten Reduktionsmittel, z. B.: NO_2-C_6H_4.CH.NH.C_6H_5 geht in NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5 nur mittelst Schwefelammonium über, da mit Zinn und Salzsäure tiefergreifende Zersetzung eintritt.

2. Man lässt Nitrobenzylchlorid auf aliphatische Amine einwirken; die so erhaltenen Nitrobenzylamine reduziert man dann zu den entsprechenden Aminoverbindungen:



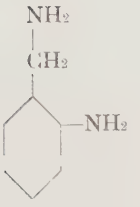
Diese Methode wird zur Darstellung der in der Seitenkette substituierten Aminobenzylamine benutzt.

3. Das dritte Verfahren, das gleich gut zur Herstellung der substituierten wie auch nicht substituierten Amine geeignet ist, beruht nun darauf, dass man die Benzylamine zuerst nitriert und dann reduziert; dieses

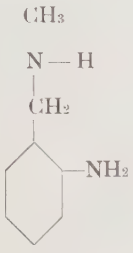
Verfahren legt aber der Reindarstellung der einzelnen Isomeren, deren Trennung grosse Schwierigkeiten bietet, Hindernisse in den Weg.

Lassen wir nun die wichtigsten Aminobenzylamine und ihre Derivate tabellarisch folgen:

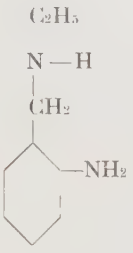
1.



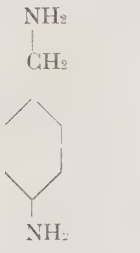
2.



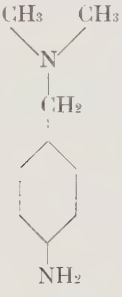
3.



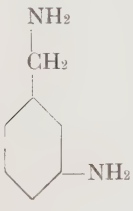
4.



5.



6.



7.

Gemisch des Para-, Ortho- und Meta-Amidobenzyldiäthylamins — $NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(C_2H_5)_2$.

Praktisch wichtig sind die in der Seitenkette dialkylierten Benzylamine. P. Friedlaender und M. Mosczyc haben sich anlässlich einer Untersuchung über aroma-

tische Carbonsäuren mit diesen Verbindungen beschäftigt und das Paraamidobenzyldimethylamin näher untersucht. Sie beschreiben es als farbloses dickflüssiges, wasserlösliches Oel von stark basischem Geruch, unter geringer Zersetzung über 300° siedend. Die Salze sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Von Oxydationsmitteln werden diese Verbindungen ausserordentlich leicht angegriffen und zu Aldehyd oxydiert. Salpetrige Säure führt sie in saurer Lösung glatt in eine leicht lösliche recht beständige Diazoverbindung über. Auf dieser letzten Eigenschaft basiert die praktische Anwendung der dialkylierten Benzylamine in der Farbstoffchemie — die mit salpetriger Säure erhaltene Diazolösung tritt mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen zusammen.

Die Farbenfabriken von Leopold Casella & Co. in Frankfurt a. M. haben auf die Herstellung dieser Farbstoffe ein Patent genommen (D. R. P. 70678). Nach diesem Verfahren erhält man Farbstoffe der Azoreihe, die durch die Anwesenheit einer basischen Gruppe, z. B. der Dimethylamidogruppe, befähigt sind Baumwolle mit Hilfe von Tanninbeizen zu färben, ohne jedoch Säureempfindlichkeit der bekannten analogen, im Benzolkern substituierten Körper zu zeigen.

Nur bei solchen basischen Azofarben, welche die basische Gruppe in dem gleichen aromatischen Kern enthalten, mit dem auch die Azogruppe verbunden ist, beobachtet man eine Differenz in der Färbung der Base und der Salze, z. B. beim Amidoazobenzol, dem Methylorange. Ist jedoch die basische Gruppe in eine

Seitenkette gebracht, so hat sie keinen Einfluss mehr auf die Nuance. Wird z. B. das p. Amidobenzyldimethylamin:

$$(CH_3)_2—N—CH_2 . C_6H_4—NH_2$$

diazotiert und mit β-Naphtol gekuppelt, so entsteht ein Farbstoff von der Nuance des analogen Azoderivates aus p. Toluidin; er bildet ein lösliches Chlorhydrat, das genau die gleiche Orangefarbe besitzt, wie die freie Base.

Diese Beobachtung eröffnet gleichzeitig einen Weg, Azofarben ohne Aenderung ihrer Eigenschaften wasserlöslich zu machen. Die zur Farbstoffdarstellung benutzte Lösung des Amidobenzyldimethylamins wird auch durch Kondensation des Gemenges der verschiedenen Isomeren, das man beim Nitrieren des Benzylchlorids erhält, mit Dimethylamin gewonnen. Oder man kondensiert zuerst Benzylchlorid und Dimethylamin, löst das Dimethylbenzylamin in drei Teilen Schwefelsäure und lässt in der Kälte ein Aequivalent Salpetersäure, mit Schwefelsäure gemischt, einfliessen. Die Nitrierung erfolgt nahezu quantitativ.

Es entstehen hierbei die verschiedenen Isomeren, jedoch bildet sich vorwiegend die Paraverbindung.

Analog den Amidodimethylbenzylaminen verhalten sich die Diäthylamidoderivate, die ebenfalls in dem Cassella'schen Patent erwähnt sind und die wegen leichterer Löslichkeit jetzt meistens dargestellt werden.

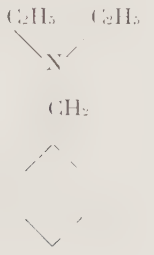
Ausser der Friedlaender'schen Arbeit und dem Cassella'schen Patente Nr. 70 678 existieren über diese Verbindungen keinerlei Publikationen. Es schien uns demnach interessant, das Studium derselben wieder aufzunehmen, und die verschiedenen Isomeren in reinem Zustande darzustellen, wobei auch der Einfluss der Isomerie auf die Färbung zu untersuchen war.

Durch Nitrieren des Diäthylbenzylamins in wenig Schwefelsäure bildet sich nach Cassella hauptsächlich die Paraverbindung. Es schien uns interessant zu untersuchen, ob durch Vermehrung der Schwefelsäure auch Bildung des Metaderivates eintreten würde, was, wie man sehen wird, in der Tat der Fall ist.

Wir haben endlich auch noch die Verwendung des Diäthylbenzylamins in anderen Farbstoffklassen untersucht.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Diäthylbenzylamins.



Zu diesem Zwecke wurden

2 Mol. Diäthylamin und
1 Mol. Chlorbenzyl

in einer dicht verschlossenen Druckflasche ung. 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Der Inhalt erstarrt zum grössten Teil. Die ganze Masse wird nun mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das gebildete Diäthylbenzylamin und der Ueberschuss an Diäthylamin gehen als Sulfate in Lösung; das unangegriffene Benzylchlorid bleibt zurück. Zur Entfernung der letzten Spuren von Benzylchlorid wird die Schwefelsäure-Lösung mit Aether ausgeschüttelt, wobei bekanntlich

die Salze der Amidobasen, in unserem Falle das schwefelsaure Salz des Diäthylbenzylamins und des Diäthylamins, durch den Aether nicht aufgenommen werden.

Nachdem man von der ätherischen Schicht im Scheidetrichter getrennt und die letzten Spuren von Aether aus der wässrigen Schicht durch Erwärmen auf dem Wasserbade vorsichtshalber entfernt hat, wird die saure, wässrige Lösung mit Natron alkalisch gemacht. Die ausgeschiedene Base wird mit Aether ausgeschüttelt, von der wässrigen Lösung im Scheidetrichter getrennt und über Natronstücken getrocknet.

Der Aether und Ueberschuss von Diäthylamin werden auf dem Wasserbade abdestilliert. Das so erhaltene Oel wird rektifiziert. Es ist farblos und hat den Siedep. 211—212° C.

Nitrieren des Diäthylbenzylamins.

Die Nitrierung der Base wurde in grossem Ueberschuss von konz. Schwefelsäure vorgenommen.

30 g Diäthylbenzylamin wurden in
300 g Schwefelsäure 66° Bé gelöst u. diese Lösung mit
12,1 g Salpetersäure 95 % nitriert.

Die Mengenverhältnisse sind also folgende: Auf ein Molekül der Base wird die zehnfache Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure und ein Molekül Salpetersäure 95 % verwendet.

Die Nitrierung wird unter starker Eiskühlung ausgeführt. Die Salpetersäure wird tropfenweise unter stetem Umrühren dem zu nitrierenden Gemische zugeführt. Die Temperatur bewegte sich zwischen — 5° und + 5°. Sobald die Temperatur + 5° erreicht ist, unterbricht man die Nitrierung, bis die Temperatur wieder einige Grad unter Null fällt; sodann wird wieder Säure zugegeben, bis die Temperatur das Maximum von + 5° erreicht hat. Dieses Spiel wiederholt sich während des Nitrierens einige Male. Zum Schluss lässt man das ganze Nitrierungsgemisch noch ungefähr eine Viertelstunde bei Zimmertemperatur stehen, um der vollständigen Nitrierung sicher zu sein.

Dann wird auf Eis gegossen und mit Natronlauge vorsichtig unter stetiger Kühlung alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene braungelbe Oel wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Natronstücken getrocknet und der Aether abdestilliert.

Die Nitrierung ist eine fast vollständige. Der Nitrogruppegehalt wurde folgendermassen bestimmt:

1 g der nitrierten Substanz wurde mit Zink und Essigsäure reduziert. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend intensiver, um zum Schluss der Reaktion farblos zu werden.

Die so erhaltene Lösung des Amidoderivates wird mit Wasser auf 200 cm^3 gebracht und je 10 cm^3 davon mit $^1/_{10}$ normaler Natriumnitritlösung titriert bis zur Blaufärbung des Jodkalium-Stärkepapieres. Im Durchschnitt beanspruchten je 10 cm^3 der Amidobasenlösung 2, 3 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Natriumnitritlösung.

Daraus folgende Berechnung:

1 cm³ 1/10 n $NaNO_2$ entspricht 0,0209 Nitrokörper
2,3 » 1/10 n $NaNO_2$ » 0,0206 . 2,3 = 0,04807 des Nitrokörpers

Für die ganze Flüssigkeitsmenge beträgt der Gehalt an Nitrosubstanz

0,04807 . 20 = 0,96140.

Also 0,96 g anstatt 1 g — dieses wäre 96 %. Praktisch ist diese Nitrierung als vollständig anzusehen.

Die Stickstoffanalyse der umdestillierten, nitrierten Base bestätigt ebenfalls diese Tatsache:

Stickstoffbestimmung.

Substanz	0,0758 g
Stickstoffvolumen	9 cm³
Temperatur	16° C.
Barometerdruck	750 mm.

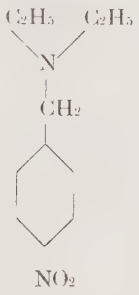
Für $C_{11}H_{16}N_2O_2$

berechnet	gefunden
N = 13,46 %	N = 13,59 %

Von grossem Interesse war es nun, die Mengenverhältnisse der gebildeten isomeren Derivate festzustellen, um daraus den Einfluss des $CH_2.NH_2$ Restes bei der Dirigierung der Nitrogruppe in die drei isomeren Stellungen zu ersehen. Zur Trennung des Nitrierungsgemisches ist die synthetische Darstellung

der drei isomeren Nitroderivate und die Kenntnis ihrer Eigenschaften notwendig. Auf dieser Basis bauend, sind wir auch zu einem befriedigenden Resultate gelangt.

Darstellung des Paranitrobenzyldiäthylamins.



Man kondensiert

25 g Diäthylamin mit
29,3 g Paranitrobenzylchlorid

in einer Druckflasche auf dem Wasserbade ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden. Die Wasserbadtemperatur ist vollständig ausreichend, da das Paranitrobenzylchlorid bereits bei 71° schmilzt und somit in vollkommen flüssigem Zustande mit dem Diäthylamin in Berührung kommt. Es empfiehlt sich, dass Diäthylamin in frisch destilliertem Zustande zu verwenden.

Nach beendeter Einwirkung lässt man langsam erkalten, wobei der Inhalt, bestehend aus ausgeschiedenem salzsauren Diäthylamin und wenig unzersetztem Paranitrobenzylchlorid, zum grössten Teile erstarrt. Die ganze Masse behandelt man mit verdünnter Salzsäure und erwärmt etwas. Das gebildete Paranitrobenzyldiäthylamin und das salzsaure Diäthylamin gehen in Lösung; von dem zurückgebliebenen, unzersetzten Paranitrobenzylchlorid wird filtriert und die Lösung von den letzten Spuren desselben durch Ausschütteln mit Aether befreit.

Aus dieser Lösung fällt man mittels Natronlauge die neu entstandene Base aus. Sie sammelt sich als dickflüssige Oelschicht auf der wässrigen Oberfläche an und wird mit Aether im Scheidetrichter aufgenommen. Auf der Trennungsschicht scheidet sich ganz wenig von einer grauen Substanz aus, wahrscheinlich anorganische Verunreinigungen des Paranitrobenzylchlorides. Von dieser wird die ätherische Lösung filtriert und mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Den Aether verjagt man auf dem Wasserbade, wobei das bei niedriger Temperatur siedende Diäthylamin ebenfalls wegdestilliert wird.

Das erhaltene Paranitrobenzyldiäthylamin stellt ein Oel dar von tief rotbrauner Farbe. Im Vakuum frisch destilliert ist es hellgelb. Der Geruch dieser Base erinnert teilweise an Diäthylamin, teilweise an Hering. Der Siedepunkt bei gewöhnlicher Temperatur liegt bei ungefähr 300°.

Unter diesen Umständen findet teilweise Zersetzung der Base statt; infolgedessen destilliert man zur Reindarstellung unter vermindertem Druck. Der Siedepunkt ist bei 42 mm Druck 193—194°. In Wasser ist die Base ziemlich schwer löslich; mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig, also ist eine Reinigung auf diesem einfacheren Wege fast unmöglich.

Die Salze sind ausserordentlich leicht löslich; es gelang uns nicht, dieselben aus den Lösungen zu isolieren. Dagegen liefert die Base mit Pikrinsäure ein schwerlösliches Salz; mit Dinitronaphtol erhält man gleichfalls ein Salz, das schwer löslich ist.

Kohlenwasserstoffbestimmung der Base.

Substanz ..... 0,1873 g
Kohlendioxyd ..... 0,4354 g
Wasser ..... 0,1275 g

Für $C_{11}H_{16}N_2G_2$

berechnet	gefunden
C = 63,46 %	C = 63,40 %
H = 7,69 %	H = 7,62 %

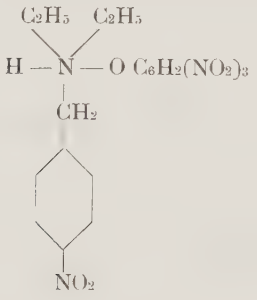
Stickstoffbestimmung der Base.

Substanz	0,1108 g
Stickstoffvolumen ...	13 cm^3
Temperatur	18° C
Barometerdruck	752 mm

Für $C_{11}H_{16}N_2O_2$

berechnet	gefunden
N = 13,46 %	N = 13,41 %

Darstellung des Pikrates des Paranitrobenzylamins.



1 Mol. Paranitrobenzyldiäthylamin und
1 Mol. Pikrinsäure

werden je einzeln in 96 % Alkohol heiss aufgelöst und heiss zusammengegossen; beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in schönen, zitronengelben langen Nadeln

aus. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 96 % Alkohol besitzen sie den Schmp. 131°.

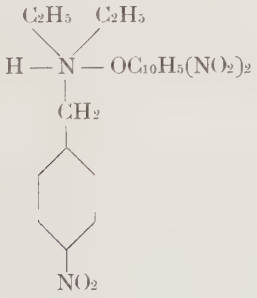
Stickstoffbestimmung.

Substanz	0,1541 g
Stickstoffvolumen ...	22,6 cm^3
Temperatur	20° C
Barometerdruck	730 mm

Für $C_{17}H_{19}N_5O_9$

berechnet	gefunden
N = 16,01 %	N = 16,10 %

Darstellung des Dinitronaphtolates des Paranitrobenzyldiäthylamins.

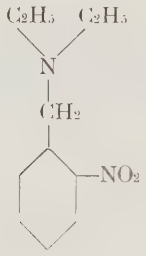


Das Dinitronaphtol ist ziemlich schwer in Alkohol löslich; jedoch bei längerem Erwärmen auf dem

Wasserbade in einer genügenden Menge von Alkohol 96 % geht es gut in Lösung. Bei der Herstellung des Dinitronaphtolates wird nun, wie folgt, verfahren: Eine heisse, noch siedende alkoholische Lösung von Dinitronaphtol, einem Molekül entsprechend, wird einer heissen alkoholischen Lösung von einer aequivalenten Menge Base zugefügt.

Die so erhaltene Lösung ist braun gefärbt und beim Erkalten scheiden sich schöne braune Kristalle des Dinitronaphtolates aus, vom Schmp. 134°.

Darstellung des Orthonitrobenzyldiäthylamins.



1 Mol. Orthonitrobenzylchlorid und 2 Mol. Diäthylamin frisch destilliert werden ung. ½ Stunde in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erhitzt. Man lässt erkalten und behandelt den halberstarrten Inhalt der Druckflasche mit verdünnter, warmer Salzsäure.

Nachdem man von dem Niederschlage nichtverbrauchten Orthonitrobenzylchlorides abfiltriert hat, entfernt man die letzten Spuren desselben aus der Lösung mit Aether. Nun wird die wässrige Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei das Orthonitrobenzyldiäthylamin als dickflüssiges Oel ausfällt. Man nimmt die so entstandene Base mit Aether auf; dabei geht der Ueberschuss an Diäthylamin ebenfalls in den Aether. Es scheidet sich hier auch etwas graue anorganische Substanz aus, aber weniger, als bei der Herstellung von Paranitrobenzyldiäthylamin. Die filtrierte ätherische Lösung wird über Natronstücken getrocknet, der Aether, sowie das Diäthylamin auf dem Wasserbade verjagt. Das freigelegte Orthonitrobenzyldiäthylamin stellt ein tief rotbraunes Oel dar. Umdestilliert in vollständig reinem Zustande ist es gelborange gefärbt. Die Destillation wird hier gleichfalls, wie beim Paraisomeren, unter vermindertem Drucke vorgenommen, da bei gewöhnlichem Druck teilweise Zersetzung eintritt und die Flüchtigkeit mit Wasserdampf eine ganz geringe ist. Der Siedepunkt der Base ist bei 42 mm Druck 156—158°, also erheblich niedriger wie das Isomere der Parareihe.

In Wasser löst sie sich nur in ganz geringen Mengen auf. Es haftet ihr ein eigentümlicher, an Hering erinnernder Geruch an. Die Salze sind ausserordentlich wasserlöslich, infolgedessen sehr schwer isolierbar. Eine Ausnahme bilden auch hier die schwerlöslichen Salze der Pikrinsäure und des Dinitronaphtols.

Kohlenstoffbestimmung der Base.

Substanz . . . . . 0,1952 g
Kohlendioxyd . . . . . 0,4536 g
Wasser . . . . . 0,1333 g

Für $C_{11}H_{16}N_2O_2$

berechnet	gefunden
C = 63,46 %	C = 63,38 %
H = 7,69 %	H = 7,64 %

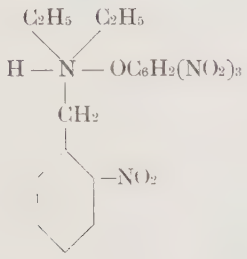
Stickstoffbestimmung der Base.

Substanz . . . . . 0,1404 g
Stickstoffvolumen . . . 16,6 cm^3
Temperatur . . . . . 18° C
Barometerdruck . . . . . 752 mm

Für $C_{11}H_{16}N_2O_2$

berechnet	gefunden
N = 13,46 %	N = 13,51 %

Darstellung des Pikrates des Orthonitrobenzyldiäthylamins.



Man lösst 1 Molekül Pikrinsäure in 96 % Alkohol und fügt diese Lösung zu einer heissen alkoholischen Lösung der Orthonitrobenzyldiäthylaminbase hinzu und lässt erkalten; es scheidet sich das Pikrat des Orthonitrobenzyldiäthylamins in zitronengelben Nadeln aus. Nach einmaligem Umkristallisieren schmilzt es bei 117°.

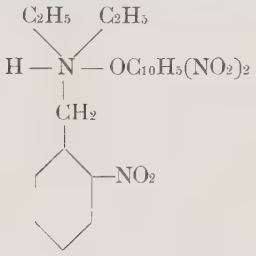
Stickstoffbestimmung.

Substanz	0,2282 g
Stickstoffvolumen ...	33 cm^3
Temperatur	20° C
Barometerdruck	742 mm

Für $C_{17}H_{19}N_5O_9$

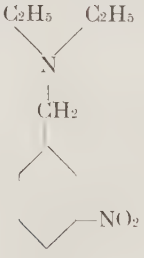
berechnet	gefunden
N = 16,01 %	N = 16,06 %

Darstellung des Dinitronaphtolates des Orthonitrobenzyldiäthylamins.



1 Molekül Dinitronaphtol wird in 96% Alkohol unter längerem Erhitzen gelöst. Diese Lösung wird in siedendheissem Zustande einer alkoholischen, ein Molekül der Orthonitrobenzyldiäthylaminbase enthaltenden heissen Lösung zugefügt, noch ungefähr zwei Minuten lang erhitzt; sie liefert beim langsamen Erkalten schöne orangebraune Kristalle; dieselben haben beim nochmaligen Umkristallisieren den Schmelzpunkt 152°.

Darstellung des Metanitrobenzyldiäthylamins.



Es wird ganz analog der Darstellung der para- und der orthoisomeren Base verfahren. Metanitro-

benzylchlorid und frisch destilliertes Diäthylamin, den molekularen Gewichtsmengen entsprechend, werden in einer Druckflasche ungefähr $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man lässt erkalten und behandelt den ganzen Flascheninhalt mit verdünnter warmer Salzsäure. Nachdem man von den in diesem Falle ganz minimalen Mengen unverbrauchten Metanitrobenzylchlorid abfiltriert und die letzten Spuren desselben ausgeäthert hat, wird die salzsaure Lösung mit Natron alkalisch gemacht. Das auf die Oberfläche aufsteigende Oel wird durch Aether aufgenommen, wobei diesmal kein in Aether unlöslicher Rückstand verbleibt. Dieses kommt daher, weil das angewandte, von Kahlbaum bezogene Metanitrobenzylchlorid ganz rein ist, keinerlei Verunreinigungen enthält. Das nach dem Verjagen des Aethers und überschüssigen Diäthylamins, der zuvor getrockneten, ätherischen Lösung erhaltene rohe Metanitrobenzyldiäthylamin ist auch ein ziemlich reines Oel von orangegelber Farbe. Umdestilliert unter vermindertem Druck besitzt es eine ganz helle Farbe.

Der Siedepunkt ist bei 19 mm Druck 169°, liegt also zwischen demjenigen der o. und m. Verbindung. Bei gewöhnlichem Druck destilliert es bei ca. 300° unter teilweiser Zersetzung. Mit Wasserdämpfen ist es sehr schwer flüchtig. Es riecht ganz ähnlich wie die para- und orthoisomere Base. Die Salze sind ebenfalls mit Ausnahme des schwerlöslichen Pikrates und des Dinitronaphtolates ausserordentlich leicht löslich in Wasser.

Kohlenstoffbestimmung der Base.

Substanz . . . . . 0,2131 g
Kohlendioxyd . . . . . 0,4951 g
Wasser . . . . . 0,1457 g

Für $C_{11}H_{16}N_2O_2$

berechnet	gefunden
C = 63,46 %	C = 63,37 %
H = 7,69 %	H = 7,65 %

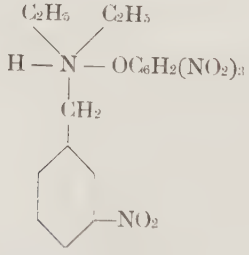
Stickstoffbestimmung der Base.

Substanz . . . . . 0,1318 g
Stickstoffvolumen . . . 16,2 cm^3
Temperatur . . . . . 19° C
Barometerdruck . . . . . 730 mm

Für $C_{11}H_{16}N_2O_2$

berechnet	gefunden
N = 13,46 %	N = 13,55 %

Darstellung des Pikrates des Metanitrobenzyl-diäthylamins.



Eine heisse alkoholische Lösung von 1 Molekül Pikrinsäure wurde zu einer heissen alkoholischen Lösung

von 1 Molekül der Metanitrobenzyldiäthylamin-Base gefügt und das Ganze eine kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich schöne zitronengelbe Kristalle des Metanitrobenzyldiäthylamin-Pikrates ab. Umkristallisiert schmelzen sie bei 161°.

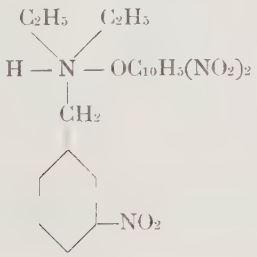
Stickstoffbestimmung.

Substanz	1942 g
Stickstoffvolumen	27,6 cm^3
Temperatur	19° C
Barometerdruck	744 mm

Für $C_{17}H_{19}N_5O_9$

berechnet	gefunden
N = 16,01 %	N = 15,90 %

Darstellung des Dinitronaphtolates des Metanitrobenzyldiäthylamins.



Es wurde 1 Mol. Dinitronaphtol und 1 Mol. Metanitrobenzyldiäthylamin je gesondert in 96 %

Alkohol gelöst; diese beiden Lösungen siedend heiss zusammengefügt und eine Zeitlang erhitzt. Die bei der Abkühlung erhaltenen Kristalle sind hellbraun und besitzen den Schmp. 135°.

Oxydationsversuche der drei isomeren Nitrobenzyldiäthylamine zu den betreffenden drei Nitrobenzoesäuren.

Da die Trennung des Nitrierungsgemisches auf Grund der verschiedenen Siedepunkte der drei isomeren Nitrobasen mittelst fraktionnierter Destillation eine sehr schwierige ist und kaum zu einem ausschlaggebenden Resultate führen konnte, so basierten wir unsere Versuche auf folgendes:

1. Wir untersuchten die Oxydationsfähigkeit jedes einzelnen dieser Derivate zu der entsprechenden Carbonsäure.

2. Bei positivem Resultate sollte das Nitrierungsgemisch in das betreffende Gemisch der drei isomeren Nitro-Carbonsäuren durch Oxydation überführt werden. Dieses kann dann nach der bekannten Methode leicht in die einzelnen Nitro-Carbonsäuren getrennt und somit die Mengenverhältnisse der drei isomeren festgestellt werden.

Da nun die Oxydationsversuche wenig glatt verliefen, konnten wir nach dieser Methode zu keinem Resultate kommen.

Im folgenden geben wir kurz die Oxydationsversuche an.

Im Kaliumpermanganat haben wir das brauchbarste Oxydationsmittel für organische Stoffe. Der Hauptgrund hierfür ist, dass man mit ihm in neutraler, alkalischer und saurer Lösung arbeiten kann. Dadurch werden die verschiedenartigsten Einwirkungen erzielt.

Die relativ besten Resultate bekamen wir bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung:

1) das Paranitrobenzyldiäthylamin lieferte ca. 35 % der theoretischen Menge von Paranitrobenzoesäure.

2) die Ausbeute an Metanitrobenzoesäure beim Oxydieren von Metanitrobenzyldiäthylamin sank auf ca. 20 %.

3) das Orthonitrobenzyldiäthylamin ergab nur noch ca. 10 % der berechneten Menge Orthonitrobenzoesäure.

Die Oxydationen mit Kaliumpermanganat in neutraler und saurer Lösung ergaben noch schlechtere Ausbeuten. Sie lieferten nicht mehr als 15 % an Paranitrobenzoesäure, ca. 8 % Metanitrobenzoesäure; das Orthoderivat scheint vollkommen zu verbrennen, da nur Spuren von Orthonitrobenzoesäure entstanden.

Zu ganz schlechten Ergebnissen führten die Oxydationen mittels Kaliumpyrochromat.

Die Oxydationsmethode ist demnach nicht geeignet, um die Verhältnisse, in denen die drei Isomeren bei der Nitration gebildet werden, quantitativ zu bestimmen.

Bestimmung der Löslichkeit der Pikrate der drei isomeren Nitrobenzyldiäthylamine in Alkohol.

Nachdem die Oxydationsversuche zur Trennung des Nitrierungsgemisches keinen guten Erfolg ergaben, wandten wir unsere Aufmerksamkeit den schon erwähnten schön kristallisierten Pikraten und Dinitronaphtolaten dieser Nitrobenzyldiäthylamin-Basen zu. Insbesondere schienen uns die Pikrate sehr geeignet zu sein, um das Nitrierungsgemisch in dieser Form zur Trennung zu bringen.

Sie besitzen präzise und ziemlich weit voneinander liegende Schmelzpunkte, was für unsern Zweck sehr günstig war. Ganz besonders das Metanitrobenzyldiäthylamin-Pikrat schmilzt sehr viel höher, als das Ortho- und Parapikrat. Sehr viel hing nun aber von dem Ergebnisse des Löslichkeitsverhältnisses dieser Nitrobasenpikrate in Alkohol ab.

Dieselbe wurde wie folgt ausgeführt: Eine bestimmte Menge Substanz in Alkohol bei Siedetemperatur gelöst und plötzlich in ein Kältegemisch gestellt, unter zeitweisem Umrühren. Nach einer gewissen Zeit lässt man das Ganze noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Man filtriert von den ausgeschiedenen Kristallen ab und wiegt von der gesättigten alkoholischen Lösung eine bestimmte Menge ab. Den Alkohol verjagt man auf dem Wasserbade und wiegt die ausgeschiedene Substanz. Die gelöste Gewichts-

menge wurde nun jedesmal auf 100 g der Lösung umgerechnet, z. B.:

Wenn auf **A** g Lösung **a** g Substanz gelöst ist,
kommt auf 100 g Lösung **?** g Substanz

$$? = \frac{\mathbf{a} \cdot 100}{\mathbf{A}} \text{ g.}$$

Die Untersuchungen über die Löslichkeit der drei Pikrate in 96 % Alkohol ergaben:

In 100 g 96 % alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur sind

0,235 g Metanitrobenzyldiäthylamin-Pikrat
0,564 g Paranitrobenzyldiäthylamin-Pikrat und
1,370 g Orthonitrobenzyldiäthylamin-Pikrat gelöst.

Somit wäre das Orthopikrat ungefähr 6 mal löslicher als das Metapikrat und 2,5 mal löslicher als das Parapikrat. Das Parapikrat ist aber wiederum 2,5 mal löslicher als das Metapikrat.

Wir sehen nun, dass nicht nur die Schmelzpunkte, sondern auch die Löslichkeitsverhältnisse der drei Nitrobasen-Pikrate in Alkohol günstig für eine Trennung sind. Von grossem Nachteil ist, dass die Pikrate so schwer löslich sind. Wir trachteten nun danach, diese Schwierigkeit nach Möglichkeit zu überwinden, indem wir die Trennung des Nitrierungsgemisch-Pikrates im Soxhlet ausführten.

Trennung des Nitrierungsgemisches als Pikrat.

Das aus der alkalischen Lösung nach dem Nitrieren mit Aether aufgenommene und nach dem Abdestillieren des Aethers erhaltene braungelbe Oel wird in das Pikrat übergeführt:

Es wurden

32 g des Nitrobenzyldiäthylamin-Basengemisches und
35 g der Pikrinsäure

je einzeln in 96 % Alkohol möglichst gereinigt gelöst, heiss zusammengegossen und eine zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten kommt das Pikrat des Nitrobasengemisches schön kristallisiert heraus. In der abfiltrierten Lösung befinden sich nur noch ganz minimale Mengen des gebildeten Pikrates. Den gut getrockneten und abgewogenen Pikratniederschlag unterwirft man einer eingehenden Extrahierung mit 96 % Alkohol im Soxhlet. Der Soxhlet wird auf einem Kolben mit weitem Halse aufgesetzt. Der Kolben wird zu $^3/_4$ seines Inhaltes mit 96 % Alkohol angefüllt und sitzt auf einem Babustrichter auf, der durch einen Bunsenbrenner erwärmt wird. Der Alkohol siedet und destilliert in den oberen Teil der ganzen Vorrichtung, wo sich die alkolischen Dämpfe durch einen auf dem Soxhlet aufsitzenden Kugelkühler abkühlen. Der kondensierte Alkohol fliesst in den Soxhlet, erfüllt die ganze Masse des Pikratniederschlages, um schliesslich wieder in den unteren Kolben zu gelangen.

Dieses Spiel wiederholt sich kontinuierlich. Die alkoholische Lösung im Kolben wird an leicht löslichen Pikraten angereichert. Im Soxhlet bleiben die schwerer löslichen Anteile zurück.

Vorerst wurde nach dem vierten Abfluss des Alkohols aus dem Soxhlet die Einwirkung unterbrochen. Der im Soxhlet zurückgebliebene Niederschlag A besass den Schmelzpunkt 151°, also bereits einen viel höheren als der ursprüngliche bei 132° schmelzende Pikratniederschlag.

Es ist augenscheinlich, dass in dem Niederschlag A das hochschmelzende und schwer lösliche Metapikrat in grossen Mengen enthalten ist. Die im Kolben verbliebene Lösung B, die leichter löslichen Anteile enthaltend, lässt man erkalten. Verfolgen wir vor allem einmal die Verarbeitung des Niederschlages A.

Der Niederschlag A wurde nun seinerseits einige Male im Soxhlet mit 96 % Alkohol extrahiert. Der jetzt zurückbleibende Niederschlag A^1 schmilzt bei 161°. Die davon herrührende alkoholische Flüssigkeit B^1 scheidet beim Erkalten den Niederschlag A^2 aus, dessen Filtrat B^2 zum Trocknen eingedampft wurde. Der Trockenrückstand schmilzt bei ung. 103°.

Da A^2 bei 122° beginnend erst vollständig bei 145° schmolz, so war anzunehmen, dass noch kleine Mengen den Schmelzpunkt erhöhenden Metapikrat darin waren. Diese Voraussetzung ergab sich auch als richtig. Die weitere Behandlung des Niederschlages A^2 mit Alkohol hinterliess im Soxhlet einen Niederschlag

A^3, der bei ungefähr 161° schmolz. Die entsprechende Spülflüssigkeit B^3 ergibt beim Erkalten einen Niederschlag A^4 vom Schmp. 128—130°, dessen Filtrat B^4 beim Eindampfen einen bei 125° aufschmelzenden Trockenrückstand A^6 liefert.

Wenden wir uns nun der Lösung B zu. Beim Erkalten derselben kristallisiert ein Niederschlag A_1, der bei ungefähr 140° vollständig schmilzt, folglich ebenfalls noch etwas Metapikrat enthält. Das dem A_1 entsprechende Filtrat B_1 wird eingedampft, der Trockenrückstand A_9 schmilzt bei 103°.

Wird A_1 einer weiteren Behandlung mit Alkohol unterworfen, so verschiebt sich der Schmelzpunkt des zurückgebliebenen Niederschlages A_2 gegen vorhin um 5° höher; A_2 schmilzt bei 145°.

Die von A_2 erhaltene Spülflüssigkeit B_2 wird eingedampft und der erhaltene Rückstand A_{10} hat den Schmp. 102°.

A_2 wird noch dreimal jeweils mit frischer Flüssigkeit extrahiert. Dabei erleidet er jedesmal eine Steigerung des Schmelzpunktes. Nach der dritten und letzten Extraktion besitzt der Niederschlag, dem wir ordnungsmässig die Bezeichnung A_7 geben, den Schmp. 161°.

Die erste von den zur Extrahierung von A_2 verwandten Flüssigkeitsmengen, benennen wir sie B_3, scheidet beim Erkalten den Niederschlag A_4 vom Schmelzpunkt 129—130° aus; der Trockenrückstand A_{11} des eingedampfen Filtrates schmilzt bei ca. 122—123°.

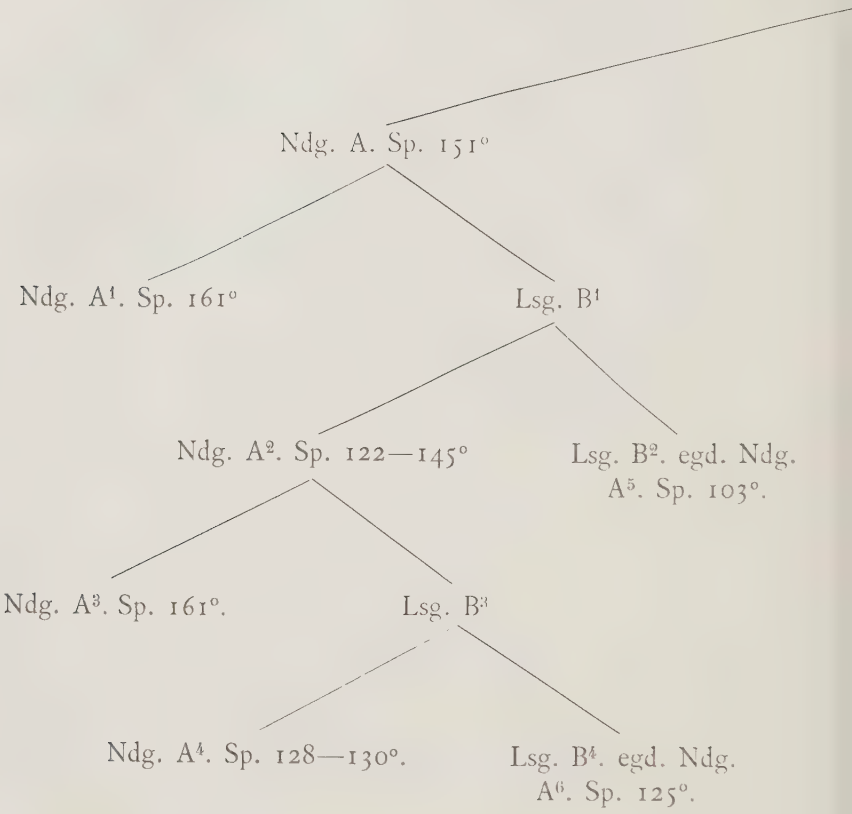
Die zweite Extraktionsflüssigkeit liefert eine Kristallisation A_6 vom Schmelzpunkt 124—126° und einen Eindampfrückstand A_{12} vom Schmelzpunkt 122—123°.

Und nun die dritte und letzte Extraktionsflüssigkeit hinterlässt beim Erkalten eine Kristallisation A_8 vom Schmelzpunkt 128—129° und beim Eindampfen des Filtrates einen Trockenrückstand A_{13} vom Schmelzpunkt 124—125°.

Das nach der Auskristallisierung des Nitrierungsgemisch-Pikrates zurückgebliebene Filtrat wird zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand A_{14} schmilzt bei ungefähr 103°.

Folgende Tabelle veranschaulicht uns den Gang der Trennung des Pikratgemisches:

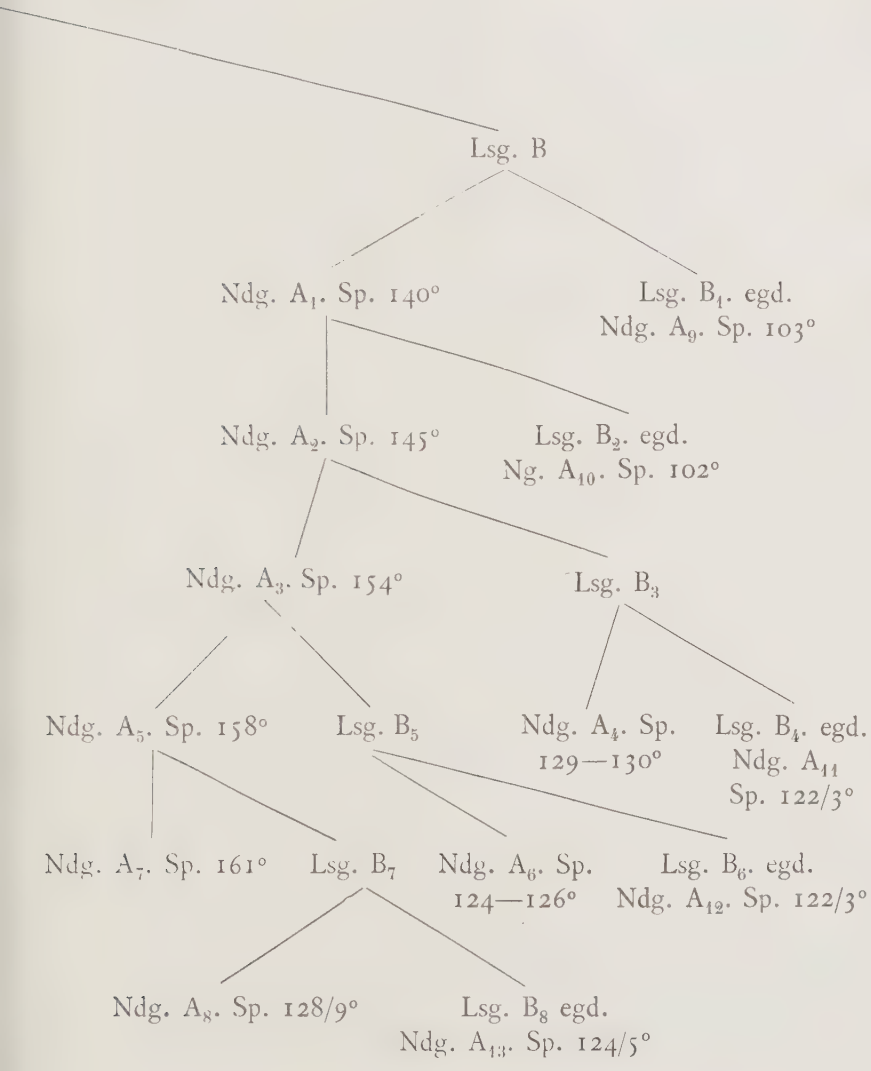
Trennungstabelle des Nitrobenzyl



Ndg. = Niederschlag
Lsg. = Lösung
egd. = eingedampft
Sp. = Schmelzpunkt

iäthylamin-Pikrat-Gemenges.

67 g. Schmelzpunkt ca. 132° C.



Das Pikratgemenge ist nun am Schluss der Trennung in folgende Anteile getrennt:

1.	Niederschlag	A^1	vom	Schmelzpunkt	161°	wiegt	16 g
2.	»	A^3	»	»	161°	»	7 g
3.	»	A^4	»	»	128—130°	»	10 g
4.	»	A^6	»	»	125°	»	1 g
5.	»	A_9	»	»	105°	»	2 g
6.	»	A_{10}	»	»	102°	»	2 g
7.	»	A_7	»	»	161°	»	2 g
8.	»	A_4	»	»	129—130°	»	8 g
9.	»	A_{11}	»	»	122—123°	»	2 g
10.	»	A_6	»	»	124—126°	»	3 g
11.	»	A_{12}	»	»	122—123°	»	3 g
12.	»	A_8	»	»	128—129°	»	4 g
13.	»	A_{13}	»	»	124—125°	»	2 g
14.	»	A_{14}	»	»	103°	»	3 g
15.	»	A^5	»	»	103°	»	2 g

Die Niederschläge A^1, A^3, A_7 sind reines Pikrat der Metanitrobase. Sie besitzen

1. den Schmelzpunkt 161° des Metapikrates.

2. mit reinem Metapikrat gemischt, tritt keine Schmelzpunkterniedrigung ein, dagegen mit gleichen Anteilen von Para- oder Orthopikrat gemischt eine erhebliche Schmelzpunkterniedrigung.

3. Sie können kein hochschmelzendes Gemisch von Ortho- und Parapikrat sein; reines Orthopikrat mit reinem Parapikrat in verschiedenen Verhältnissen gemischt schmilzt stets niedriger als das Parapikrat.

4. Jeden Zweifel, dass es sich vielleicht um ein Dinitroderivat handelt, beseitigt die auf das Mononitroderivat stimmende Analyse.

Stickstoffbestimmung im Pikratniederschlag. A^3.

Substanz ..... 0,3244 g
Stickstoffvolumen ..... 47 cm^3
Temperatur ..... 19° C.
Barometerdruck ..... 738 mm

Für $C_{17}H_{19}N_5O_9$

berechnet	gefunden
N = 16,01 %	N = 16,08 %

Stickstoffbestimmung im Pikratniederschlag A^1.

Substanz ..... 0,1870 g
Stickstoffvolumen ..... 26,4 cm^3
Temperatur ..... 16° C.
Barometerdruck ..... 749 mm

Für $C_{17}H_{19}N_5O_9$

berechnet	gefunden
N = 16,01 %	N = 16,12 %

Dank dessen, dass das Metapikrat um so viel schwerer löslich in Alkohol 96% ist, als das Ortho- und Parapikrat, gelang es uns, dasselbe ganz und fast rein aus dem Gemisch zu trennen. Die anderen Nieder-

schlaganteile enthalten Pikrate der Ortho- und Parabenzyldiäthylaminbasen. Sie sind von Metapikrat frei; andernfalls hätten sie bei weiterer Verarbeitung unbedingt das Metapikrat liefern müssen. Die Versuche nach dieser Richtung verliefen aber resultatlos.

Um nun eine annähernd richtige Beurteilung der das Para- und Orthopikrat enthaltenden Niederschläge vornehmen zu können, haben wir Mischversuche vorgenommen, die in nachstehender Tabelle zusammengefasst sind:

	Parapikrat			Orthopikrat			Schmelzpunkt
1.	2 g	gemischt	mit	0,0 g	schmelzen	bei	131°
2.	2 g	»	»	0,2 g	»	»	129°
3.	0,16 g	»	»	0,4 g	»	»	125°
4.	0,12 g	»	»	0,8 g	»	»	119°
5.	0,8 g	»	»	0,12 g	»	»	113°
6.	0,4 g	»	»	0,16 g	»	»	108°
7.	0,2 g	»	»	2 g	»	»	103°
8.	0,0 g	»	»	2 g	»	»	117°

Da die Niederschläge A^4, A_4 und A_8 den Schmelzpunkt ca. 129° haben, so enthalten sie, wenn wir uns in der Tabelle orientieren, zum grössten Anteil Parapikrat mit ca. 10% Orthopikrat verunreinigt.

Die bei ca. 125° schmelzenden Pikratanteile A^6, A_6, A_{13} enthalten an 80% Parapikrat und 20% Orthopikrat (siehe Tabelle).

A_{11} und A_{12} vom Schmelzpunkt 122—123° enthalten annähernd an 70% Parapikrat und 30% Ortho-

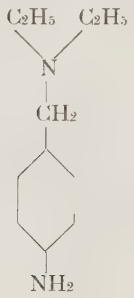
pikrat; nach der Tabelle kommen sie zwischen die Positionen 3 und 4 zu stehen. Die Niederschlaganteile A_9, A_{10}, A^5 und A_{14} schmelzen sehr niedrig, bei ca. 103° und enthalten hiermit an 90% Orthopikrat, neben 10% Parapikrat. Wenn man sie an Parapikrat anreichert, geht der Schmelzpunkt ordnungsgemäss aufwärts.

Setzen wir nun das Gewicht der einzelnen Fraktionen, ihr Prozentgehalt an Para- und Orthopikrat in Betracht nehmend, in Beziehung zum Gewichte des Pikratgemisches, um so die annähernden Mengen des darin enthaltenen Para- und Orthopikrates festzustellen. Sie dürften so ziemlich den tatsächlichen Mengenverhältnissen entsprechen. In Prozente umgerechnet ergaben sie

für Parapikrat.....	43%
» Orthopikrat	19%
» Metapikrat	38%

Reduktion der drei isomeren Nitrobenzyldiäthylaminbasen zu den entsprechenden Amidoverbindungen.

Darstellung des Para-Amidobenzyldiäthylamins.



Die Reduktion wird mit Zinkstaub und Essigsäure 50% ausgeführt, entsprechend folgender Gleichung:

$$NO_2.C_6H_5.CH_2.N.(C_2H_5)_2 + 3\ Zn + 6CH_3.CH_2\text{-}COOH = NH_2.C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5)_2 + 3Zn(CH_3\text{-}CH_2.CO.O)_2 + 2H_2O$$

Es wird aber an Zinkstaub bedeutend mehr aufgewendet als theoretisch beansprucht wird.

10 g Paranitrobenzyldiäthylamin werden in 40 g Essigsäure 50% gelöst. Während der Reduktion

werden dann noch 40 g Essigsäure in zwei Portionen hinzugefügt. Die Reduktion wird auf dem Wasserbade vorgenommen und ca. 18 g Zinkstaub in kleinen Portionen nach und nach zugesetzt. Dadurch vermeidet man ein zu starkes Zusammenballen des Zinkstaubes.

Sobald die Reduktion zu stürmisch einsetzt, entfernt man den Kolben vom Wasserbade und lässt eine zeitlang ohne Zufuhr von Wärme laufen, bis sich die Reaktion gelegt hat. Im Anfang der Zinkstaubeinwirkung wird die hellgelbe Lösung immer dunkler, bis sie, wahrscheinlich unter Bildung des Azokörpers, orangerote Farbe annimmt, um dann plötzlich sehr rasch heller zu werden. Zum Schluss der Reduktion wird die Lösung fast farblos, mit einem kleinen Stich ins Grüne.

Man filtriert diese mit Wasser verdünnte Lösung von den kleinen Anteilen unverbrauchten Zinkstaubes und macht mit NaOH stark alkalisch. Es wird so viel Natronlauge zugesetzt, damit bei gelindem Erwärmen das ausgeschiedene Zinkhydroxyd vollständig in Lösung geht. Die ausgeschiedene Base sammelt sich als Oel an der wässrigen Oberfläche an und wird von derselben im Scheidetrichter getrennt. Vorerst wird die alkalische, wässrige Schicht mit Aether ausgeschüttelt zwecks Aufnahme der darin noch zerstreuten kleinen Mengen der Amidobase. Dieser dient nun zur Aufnahme des vorher getrennten Oeles. Nachdem man von den kleinen Mengen noch anhaftenden Wasser getrennt hat, wird die gelborange gefärbte, ätherische Lösung mit Natronstücken getrocknet.

Das nach dem Abdestillieren des Aethers erhaltene Produkt ist ein orangegelb gefärbtes Oel. Es siedet unter 14 mm Druck bei 150° C. Die mineralsauren Salze sind ausserordentlich leicht löslich in Wasser.

Mit Pikrinsäure liefert diese Base zwei verschiedene Salze: ein Monopikrat und ein Dipikrat. Das Monopikrat wird durch Zusammenfügung von einem Molekül Base und einem Molekül Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhalten. Es bildet schön ausgeprägte orangegelbe Kristalle vom Schmp. 109—110°. Wenn wir aber 1 Molekül Base und $2^1/_2$ Moleküle Pikrinsäure in Alkohol gelöst kurze Zeit erhitzen, so scheidet sich beim Erkalten vorerst nichts aus. Erst auf Zusatz von einer grösseren Menge Aether fällt das gelbe kristallinische Dipikrat aus; es besitzt den Schmp. 130°. Das Monopikrat kann in das Dipikrat übergeführt werden und umgekehrt. Diese Erscheinung wird bei dem isomeren Orthoamidobenzyldiäthylamin näher besprochen.

Kohlenwasserstoffbestimmung der Base.

Substanz	0,1791 g
Kohlendioxyd	0,4864 g
Wasser	0,1606 g

Für $C_{11}H_{18}N_2$

berechnet	gefunden
C = 74,15 %	C = 74,07 %
H = 10,11 %	H = 10,04 %

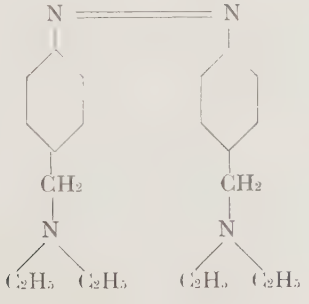
Stickstoffbestimmung der Base.

Substanz	0,1937 g
Stickstoffvolumen	26,6 cm^3
Temperatur	15° C
Barometerdruck	746 mm

Für $C_{11}H_{18}N_2$

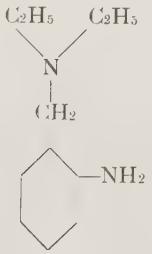
berechnet	gefunden
N = 15,73 %	N = 15,71 %

Bei der Destillation der roten Base verbleibt ein orangeroter Rückstand in halberstarrter Form zurück. In verdünnter Salzsäure gelöst und mit Alkali gefällt liefert er einen braunroten, amorphen Niederschlag, der tannierte Baumwolle hellgelb färbt. Bei öfteren Lösen in Säure und Ausfällen mit Alkali zersetzt sich der Farbstoff. In Alkohol löst sich das Produkt nur zum Teil auf, kommt aber wieder amorph heraus. Es handelt sich hier um ein Gemisch von zwei Körpern; der färbende Anteil desselben stellt wahrscheinlich einen Azokörper analog dem Azobenzol vor, folgender Formel entsprechend:



Es ist merkwürdig, dass bei einer sauren Reduktion diese Verbindung zustande kommen konnte. Aber schon die bei der Reduktion anfangs eintretende Dunkelfärbung der Lösung liess dieses vermuten.

Darstellung des Orthoamidobenzyldiäthylamins.



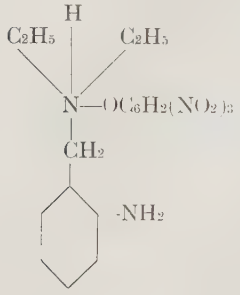
10 g Orthonitrobenzyldiäthylamin löst man in 40 g 50%iger Essigsäure. Während der Reduktion wird abwechselnd 5 g Zinkstaub und noch ca. 40 g 50 % Essigsäure zugesetzt. Dadurch vermeidet man, ganz analog der Darstellung des Paranitrobenzyldiäthylamins, zu stürmische Reaktion und das infolgedessen eintretende Zusammenballen des Zinkstaubes, was die glatte Reduktion beeinträchtigt. Dieselbe ist beendet, wenn die anfangs sich stark orangerot färbende Flüssigkeit fast vollständig farblos wird. Nun setzt man der Flüssigkeit Natronlauge in solcher Menge unter Erwärmen hinzu, dass das ausgeschiedene Zinkhydroxyd in Lösung geht. Das an der Oberfläche angesammelte Oel trennt man von der wässrigen Lösung, worauf diese ausgeäthert wird. Mit diesem Aether

nimmt man das getrennte Oel auf und trocknet die ätherische Lösung über Natronstücken. Der Aether wird abdestilliert und es resultiert nun ein orangegelbes Oel. Dieses Rohprodukt wird unter vermindertem Druck destilliert. Das Destillat ist eine farblose, etwas lichtbrechende Flüssigkeit. Der Siedepunkt ist bei 14 mm Druck 128—130°. Die mineralsauren Salze dieser Base sind ausserordentlich leicht löslich.

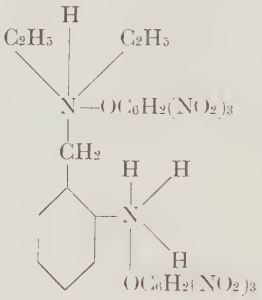
Das schwerlösliche Monopikrat wird erhalten, wenn 1 Mol. Orthonitrobenzyldiäthylamin und 1 Mol. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung heiss zusammengegossen werden. Beim Erkalten scheiden sich schöne orangegelbe Kristalle, viel dunkler als die des Paraamidobenzyldiäthylamin-Monopikrates aus. Sie schmelzen bei 143—144°.

Nimmt man auf 1 Mol. Base statt eines zwei Moleküle Pikrinsäure, so kristallisiert beim Erkalten der alkoholischen Lösung zuerst das orangegelbe Monopikrat aus. Man filtriert ab und reibt das Filtrat mit einem Glasstabe an, worauf sich schon nach kurzer Zeit wohlausgebildete gelbe Kristalle des Orthoamidobenzyldiäthylamin-Dipikrates ausscheiden. Sie haben den Schmelzpunkt von 135°. Das Monopikrat und das Dipikrat lassen sich mit Leichtigkeit ineinander überführen. Setzt man zu 1 Mol. des Orthoamidobenzyldiäthylamin-Monopikrates zwei Moleküle Pikrinsäure in alkoholischer Lösung heiss hinzu, so kristallisiert beim Erkalten das gelbe Dipikrat aus. Wirkt man dagegen auf 1 Molekül des gelben Dipikratsalzes mit einem Ueberschuss an Orthoamidobenzyldiäthylamin-

base in heisser alkoholischer Lösung ein, so entsteht das orangegelbe Monopikrat.



Monopikratsalz.



Dipikratsalz.

Kohlenwasserstoffbestimmung der Base.

Substanz ..... 0,1503 g
Kohlendioxyd ..... 0,4084 g
Wasser ..... 0,1351 g

Für $C_{11}H_{18}N_2$

berechnet	gefunden
C = 74,15 %	C = 74,11 %
H = 10,11 %	H = 10,06 %

Stickstoffbestimmung der Base.

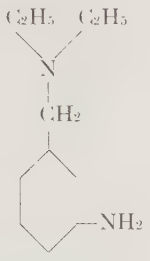
Substanz ..... 0,2299 g
Stickstoffvolumen ... 32 cm^3
Temperatur ..... 17° C.
Barometerdruck ..... 746 mm

Für $C_{11}H_{18}N_2$

berechnet	gefunden
N = 15,73 %	N = 15,77 %

Bei der Destillation des rohen Orthoamidobenzyldiäthylamins verbleibt ganz wenig an rotem verschmierten Rückstand. Beim Lösen in verdünnter Säure und Fällen mit Alkali, kommt er wieder ölig heraus. Der grösste Anteil dieses Rückstandes dürfte wohl noch aus Orthoamidbase bestehen mit wenig nebenbei entstandenen Azokörper.

Darstellung des Metaamidobenzyldiäthylamins.



Die Reduktion des Metanitrobenzyldiäthylamins zu dem entsprechenden Amidoderivat verläuft am einfachsten. Auf

10 g Metanitrobenzyldiäthylamin werden
80 g Essigsäure 50 % und nur
12 g Zinkstaub,

der theoretischen Menge entsprechend, angewendet. Man leitet die Reduktion vollständig so, wie bei den isomeren Ortho- und Paraverbindungen, unter Vermeidung von stürmischer Reaktion. Die Isolierung der gebildeten Amidobase geschieht ebenfalls mit

Natronlauge bis zum vollständigen Auflösen des ausgeschiedenen Zinkhydroxydes. Das hellorangegelbe Oel der Rohbase hinterlässt beim Umdestillieren in luftverdünntem Raume fast gar keinen roten Rückstand; Azokörper hat sich hier nur spurenweise gebildet.

Das destillierte, reine Metaamidobenzyldiäthylamin ist eine farblose, etwas lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 145° bei 14 mm Druck. Seine Salze sind ebenfalls ausserordentlich wasserlöslich, mit Ausnahme der Pikrate, die den Ortho- und Paraamidopikraten analog schwerlöslich sind. Aus 96 % alkoholischer Lösung scheidet sich das Monopikrat in schönen, hellorangen Kristallen aus vom Schmelzpunkt 142°; das Dipikrat in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 148°. Das Monopikrat wird erhalten, wenn man auf 1 Mol. Metaamidolbenzyldiäthylamin 1 Mol. Pikrinsäure nimmt. 1 Mol. Base und 2 $^1/_2$ Mol. Pikrinsäure liefern das Dipikrat, welches sich aber erst nach längerem Stehen und starker Abkühlung aus der alkoholischen Lösung ausscheidet.

Stickstoffbestimmung der Base.

Substanz	0,0688 g
Stickstoffvolumen	9,6 cm^3
Temperatur	18° C.
Barometerdruck	746 mm

Für $C_{11}H_{18}N_2$

berechnet	gefunden
N = 15,73 %	N = 15,74 %

Isolierung des Basengemisches aus der schwefelsauren Lösung desselben der Farbenfabrik L. Casella & Co. in Frankfurt a. M.

Um zu weiterem eingehenden Studium dieser Basen genügend Material zu haben, wurden aus dem uns zur Verfügung stehenden Sulfatgemische der Farbenfabriken Cassella & Co. in Frankfurt a. M. die freien Basen isoliert. Zu diesem Zwecke wird die schwefelsaure Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene ölige Basengemisch verblieb in der ganzen Flüssigkeit zerstreut. Ausserdem sind in ihr eine ganze Menge anorganischer Verunreinigungen verteilt.

Die wässerige alkalische Lösung wird mittelst angenetztem Faltenfilter abfiltriert. Darauf behandelt man in einem weiten Becherglase den öligen Rückstand samt Faltenfilter mit Aether. Die ätherische Lösung enthält nun die freien Basen; man filtriert sie von den festen Teilen durch eine Nutsche ab, trennt von der noch beigemengten kleinen Menge Wasser im Scheidetrichter, trocknet über Natronstücken und verjagt den Aether; das Basengemisch ist flüssig und dunkelbraunschwarz gefärbt. Unter vermindertem Druck destilliert stellt es eine farblose, etwas lichtbrechende Flüssigkeit vor, die aus einem Gemische der drei isomeren Diäthylaminobenzylamine besteht.

Versuch zur Darstellung des Pikrylderivats des Cassella'schen Amidobenzyldiäthylamin-Basengemisches.

Die Herstellung dieses Derivates der Amidobenzyldiäthylamin-Base war von besonderem Interesse, da es voraussetzlich ein basischer Farbstoff sein würde. Aus der Formel dieser Verbindung ist dieses deutlich zu ersehen :

$$(NO_2)_3C_6H_2—Cl + NH_2—C_6H_4.CH_2N(C_2H_5)_2 =$$
$$(NO_2)_3.C_6H_2—NH—C_6H_4.CH_2.N(C_2H_5)_2$$

Zu 1 Mol. Base in 96 % Alkohol gelöst wurde eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Pikrylchlorid zugesetzt. Es tritt sofort Reaktion ein; die Lösung wird dunkelrot. Man erwärmt noch eine zeitlang auf dem Wasserbade und lässt langsam eine wässrige Lösung von 1 Mol. Natriumacetat zutropfen. Aus dieser essigsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten nichts aus. Das entstandene Pikrylderivat bleibt als Acetat in der Lösung gelöst. Auf Wasserzusatz tritt keinerlei Fällung ein. Mit Natronlauge oder Ammoniak scheidet sich eine schmierige, ölige Masse ab. Dieselbe fällt immer wieder beim Umlösen aus Alkohol schmierig aus und konnte trotz aller Bemühungen nicht fest resp. kristallinisch erhalten werden. In Gegenwart von überschüssigem Natriumhydroxyd oder

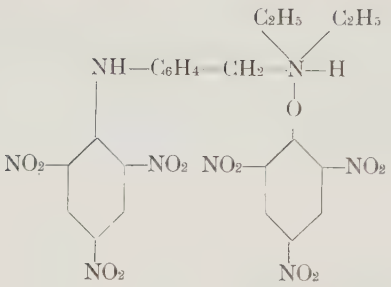
Ammoniak löst sich zum grössten Teil diese Masse in der alkoholischen Lösung wieder auf.

Ein anderer Versuch, das Pikrylderivat des Amidobenzyldiäthylamin-Basengemisches in fester Form zu erhalten, schlug auch fehl. In diesem Falle wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung gearbeitet mit dem Unterschiede, dass auf 1 Mol. Pikrylchlorid nicht ein, sondern zwei Moleküle des Amidobasengemisches, unter Weglassung des Natriumacetats, genommen wurden. Auch hier kam die Base des gebildeten Pikrylderivates beim Erkalten der Lösung ölig und schmierig heraus. Der Grund, dass dies Pikrylderivat nicht fest zu erhalten war, sondern flüssig blieb, ist, wie wir später sehen werden, in der Verwendung des Basengemisches zu suchen.

Das Chlorhydrat des Pikrylderivates ist ausserordentlich wasser- und alkohollöslich. Aus einer salzsauren, alkoholischen Lösung desselben fiel auf Zusatz von grossem Überschuss einer gesättigten, wässrigen Kochsalzlösung keine Spur des Kondensationsproduktes aus; infolgedessen konnten wir nicht das Pikrylderivat des Amidobasengemisches in Form des Chlorhydrats erhalten.

Schliesslich gelang es nun, das Pikrylderivat des Basengemisches in Form des Pikrats und des Dinitronaphtolats kristallinisch zu isolieren. Dieselben sind sehr schwer alkohol- und wasserlöslich.

Darstellung des Pikrates des Pikrylamidobenzyl-diäthylamin-Basengemisches.



7,5 g Pikrylchlorid werden in 96 % Alkohol gelöst und einer alkoholischen Lösung von 5,4 g des Amidobenzyldiäthylamin-Basengemisches zugegeben und eine zeitlang auf dem Wasserbade erhitzt unter Zutropfen von einer 1,2 g enthaltenden wässrigen Natriumhydroxydlösung. Zu der rotgefärbten Flüssigkeit werden nun 6,9 g Pikrinsäure in Alkohol gelöst hinzugefügt und das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Amidobasengemisch ergibt zum Teil schon in der Hitze, beim Erkalten eine vollständige Ausscheidung des gebildeten Pikrats des Pikrylderivats.

In Nitrobenzol gelöst und unter Zugabe von Alkohol kristallisiert das Pikrat in schönen, orangegelben Kristallen vom Schmelzpunkt 198°.

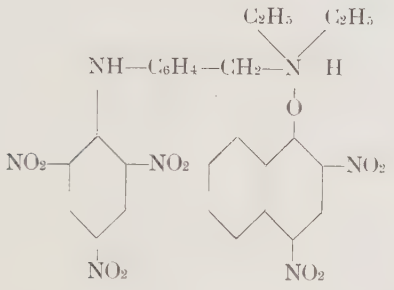
Stickstoffbestimmung.

Substanz	0,1539 g
Stickstoffvolumen	24,6 cm³
Temperatur	19° C.
Barometerdruck	746 mm

Für $C_{23}H_{22}N_8O_{13}$

berechnet	gefunden
N = 18,12 %	N = 17,93 %

Darstellung des Dinitronaphtolates des Pikrylamidobenzyldiäthylamin-Basengemisches.



Die alkoholische Lösung des Pikrylderivates des Amidobasengemisches wird wie bei der Pikratdarstellung erhalten:

1 Mol. Pikrylchlorid und 1 Mol. des Amidobasengemisches werden je einzeln in Alkohol gelöst. Die erhaltenen Lösungen zusammengegossen und einige Zeit unter Zutropfen einer 1 Mol. Natriumhydroxyd enthaltenden, wässrigen Lösung auf dem Wasserbade

erhitzt. Zu der so erhaltenen rotbraungefärbten, heissen Lösung lässt man 1 Mol. Dinitronaphtol, in Nitrobenzol gelöst, zufliessen. Beim Erkalten scheidet sich das Dinitronaphtolat der Pikrylbasen aus. Aus Nitrobenzol auf Zusatz von Alkohol umkristallisiert bildet es schöne, orangerote Nadeln vom Smp. 192°. Auch hier ist es nur der Schmelzpunkt des Gemisches der drei isomären Pikrylamidobenzyldiäthylamin-Naphtolate.

Das Dinitronaphtol löst sich in Alkohol äusserst schwer auf und fällt bei der geringsten Abkühlung wieder aus. Infolgedessen ist es unbedingt vorzuziehen, das Dinitronaphthol in Nitrobenzollösung der Pikrylamidobasen-Lösung zuzufügen, da es darin unter geringer Erwärmung sehr leicht löslich ist. Es ist aber anzuraten, das Auflösen des Dinitronaphtols bei Wasserbadtemperatur vorzunehmen, da bei höherer Temperatur das Nitrobenzol oxydierend einwirken kann.

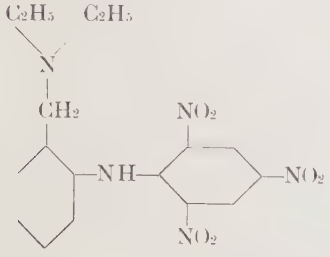
Stickstoffbestimmung.

Substanz	0,1069 g
Stickstoffvolumen ...	15 cm^3
Temperatur	15° C.
Barometerdruck	738 mm

Für $C_{27}H_{25}N_7O_{11}$

berechnet	gefunden
N = 15,89 %	N = 15,86 %

Darstellung des Pikrylderivates des Orthoamidobenzyldiäthylamins.



1,8 g der Orthoamidobenzyldiäthylamin-Base werden in 200 cm³ Wasser suspendiert. Diesem Gemische werden nach und nach unter fortwährendem Umschütteln 2,5 g Pikrylchlorid zugesetzt, wobei sofort lebhafte Reaktion und Wärmeentwicklung eintritt. Nachdem sich erstere etwas gelegt hat, lässt man eine wässrige Lösung von 1,5 g Natriumacetat zufliessen. Um der vollständigen Einwirkung sicher zu sein, erwärmt man das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade, ab und zu aufschüttelnd, und lässt langsam erkalten. Die hellgelb gefärbte Flüssigkeit giesst man ab.

Der zurückgebliebene schwarzbraune Niederschlag wird in Alkohol gelöst. Die rotbraune warme, alkoholische Lösung versetzt man mit einer geringen Menge verdünnten Ammoniaks; beim Abkühlen schei-

den sich schön ausgeprägte, schwarze Krystalle aus vom Schmelzpunkt 138°. In wässrigem Ammoniak sind sie unlöslich, in alkoholischem Ammoniak dagegen löslich. Verdünntes wässriges Alkali löst sie schwierig mit oranger Farbe, alkoholisches Alkali nimmt sie leichter auf.

Stickstoffbestimmung.

Substanz	0,2900 g
Stickstoffvolumen	48 cm^3
Temperatur	24 ° C
Barometerdruck	740 mm

Für $C_{17}H_{19}N_5O_6$

berechnet	gefunden
N = 17,71 %	N = 17,97 %

Es liegt die Base des Pikrylderivats der Orthoamidobenzyldiäthylamin-Verbindung vor. In Salzsäure und Essigsäure löst sie sich glatt auf.

Mit der aequivalenten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhitzt wurde das kristallinische, schwerlösliche Pikrat erhalten. Es schmilzt bei 208 °.

Darstellung des Pikrylderivates des Paraamidobenzyldiäthylamins.

2 g Paraamidobenzyldiäthylaminbase und 2,5 Pikrylchlorid werden je einzeln in 96 % Alkohol gelöst und zusammengegossen. Zu dieser Lösung lässt man langsam eine wässrige Lösung von 1,5 g Natriumacetat zufliessen und erwärmt nun eine zeitlang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird verdünntes Ammoniak zugesetzt; es fiel eine schmierige halbölige dunkelbraune Masse heraus, die an den Wänden des Gefässes festklebt. Von der Flüssigkeit wird mittelst Abgiessen getrennt. Der schmierige braune Rückstand wird in Alkohol gelöst und zu dieser heissen Lösung heisses, schwach ammoniakalisches Wasser bis zur geringen Trübung hinzugegeben. Beim langsamen

Abkühlen scheidet sich am Boden des Gefässes eine dunkelbraune ölige Schicht ab. Man giesst von derselben ab und reibt die getrennte Flüssigkeit lebhaft mit dem Glasstabe, worauf sich ein dichter orangebrauner Kristallbrei ausscheidet, der abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen wird. Man erhält daraus schöne, wohl ausgebildete, orangebraune Kristalle vom Schmelzpunkt 102°—103°.

Stickstoffbestimmung.

Substanz	0,1534 g
Stickstoffvolumen	24,8 cm^3
Temperatur	20° C.
Barometerdruck	740 mm

Für $C_{17}H_{19}N_5O_6$

berechnet	gefunden
N = 17,71 %	N = 17,91 %

Es liegt die Base des Pikrylderivates der Paraamidobenzyldiäthylamin-Verbindung vor.

Sie lösst sich nicht nur in alkoholischem Ammoniak, sondern zum Unterschiede von dem isomeren Pikrylderivat des Orthoamidobenzyldiäthylamins auch in wässrigem Ammoniak. Wässriges oder alkoholisches Alkali lösen sie gleichfalls auf. In Salzsäure und Essigsäure ist sie mit grösster Leichtigkeit löslich. Mit Pikrinsäure liefert sie endlich, ganz analog dem isomeren Orthoderivat, ein schwerlösliches, schön kristallisierbares Pikrat vom Schmelzpunkt 183°.

Die Pikrylaminobenzylamine sind, wie aus der obigen Beschreibung hervorgeht, Substanzen von ausgesprochen basischem Charakter. Andererseits lösen sie sich aber auch in Alkalien, besitzen also auch saure Eigenschaften, ebenso wie die Pikrylaniline, die sich von ihnen ja nur durch das Fehlen der basischen $CH_2N(C_2H_5)_2$-Gruppe unterscheiden. Diese letzteren sind ziemlich schlechte Farbstoffe für Wolle, Seide und färben tannierte Baumwolle überhaupt nicht an. Im Gegensatz hierzu ziehen die Pikrylaminodiäthylbenzylamine sowohl auf animalischer Faser wie auch auf tanningebeizter Baumwolle in ausgiebigen und schönen Tönen.

Die Nuance des Pikryl-Paraaminodiäthylbenzylamins ist goldgelb, diejenige des Pikryl-Orthoaminodiäthylbenzylamins orangegelb.

Azofarbstoffe.

Wie bekannt sind die Amidazo- und Oxyazoverbindungen wie alle Azokörper intensiv gefärbt, aber sie besitzen auch die Eigenschaft, sich auf der Faser der Gewebestoffe bei passender Behandlung — Färbung — befestigen zu lassen; dadurch werden sie zu Farbstoffen.

Amido- und Oxyazoverbindungen sind es, welche die grosse Gruppe, der « Azofarbstoffe » bilden, eine Gruppe, die an praktischen Wert mit zu den bedeutendsten der künstlichen Farbstoffe gehört, in bezug auf Anzahl und Mannigfaltigkeit ihrer Glieder aber alle übrigen weit überragt. Die ersten Farbstoffe dieser Art gelangten schon in den 60er Jahren auf den Markt; aber erst um die Mitte der 70er Jahre beginnt für dieses Gebiet eine Periode der intensivsten Erfindungstätigkeit, die immer neue « Kombinationen » in rastlosem Suchen erstehen lässt und auch heute noch keineswegs zu einem Abschluss gelangt zu sein scheint. Wenn am Beginn dieser staunenswerten Entwicklung die Azoverbindungen nur gelbe, rote und braune Farbstoffe zu bieten schienen, so hat sich mit der Zeit ihre Farbenskala bedeutend erweitert und weisst heute auch violette, blaue, schwarze und grüne Nuancen auf.

Geradezu unerschöpflich scheinen die Quellen dieses Gebietes zu sein, das in den Laboratorien der Farbenfabriken bearbeitet wird; die Grundlagen aber

zu dem technisch wichtigen Funde schuf Peter Griess durch Entdeckung und Untersuchung der Diazokörper.

Im theoretischen Teile wurde bereits erwähnt, dass das Amidobenzyldiäthylamin diazotiert und mit Phenolen, Aminen usw. gekuppelt ausgesprochen basische Azofarbstoffe liefert und dass die Farbstofffabriken Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. auf dieselben ein Patent genommen haben. Die in diesem Patente erwähnten Farbstoffe sind im folgenden tabellarisch angeordnet:

Farbstoff aus Diazobenzyldiäthylamin

und	**färbt tannierte Baumwolle**
Phenol	gelb.
Resorcin	gelb (Handelsname Neuphosphin G oder Tanninorange G).
Diphenylamin	gelb (bräunlich).
m-Oxydiphenylamin	orange.
m-Aethoxydiphenylamin	braunorange.
Diphenyl-m-phenylendiamin	braun.
Ditolyl-m-phenylendiamin	braun.
α-Naphtylamin	bordeaux.
Monoäthyl-α-naphtylamin	bordeaux.
Phenyl-α-naphtylamin	braunbordeaux.
β-Naphtylamin	orange.
Monoäthyl-β-naphtylamin	rot.
Phenyl-β-naphtylamin	rot.
α-Naphtol	orange (bräunlich).
β-Naphtol	orange (Handelsname Tanninorange R).
Dioxynaphtalin β 1 β 4 (2.7).	orange.
Dioxynaphtalin α 1 α 3 (1.5).	braunrot.
Dioxynaphtalin α 1 β 4 (1.7).	rot.
Dioxynaphtalin β 1 β 2 (2.3).	dunkelbraun.

Zwei von diesen Farbstoffen, das Neuphosphin G und das Tanninorange R befinden sich im Handel.

Um die Beziehung zwischen Konstitution und Farbe dieser Farbstoffe näher kennen zu lernen, stellten wir einige der oben angeführten Kupplungen her.

Ausserdem hat eine Reihe neuer, in der Tabelle nicht erwähnter Kupplungen interessante Resultate ergeben.

Herstellung der Diazolösung des Amidobenzyldiäthylamins.

Zu diesem Zwecke wurde das Basengemisch von Cassella & Co. verwendet, welches uns in genügender Menge zur Verfügung stand.

18 g des Amidobenzyldiäthylamin-Gemisches werden in 36 g konz. Salzsäure und 100 cm^3 Wasser gelöst. Man kühlt nun in einem Kältegemisch ab und lässt eine kalte Lösung von 7 g Natriumnitrit in 100 cm^3 Wasser gelöst langsam zufliessen. Die erhaltene Diazolösung ergänzt man mit Wasser auf 500 cm^3.

Für jede Kupplung wurde 50 cm^3 genommen, was $^1/_{100}$ Molekül entspricht.

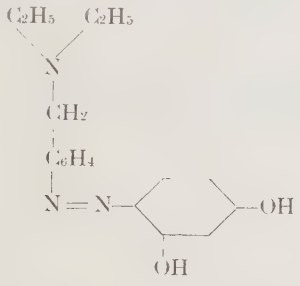
Die Diazotierung verläuft ganz glatt. Die Diazolösung ist farblos und vollständig klar; sie lässt sich sehr gut längere Zeit, ohne Zersetzung, in einem Kältegemisch aufbewahren.

Kupplung mit Resorcin.

Tanninorange G.

1,1 g Resorcin wird in 50 cm^3 Wasser gelöst und 5 g Natriumacetat in 20 cm^3 Wasser hinzugesetzt. Zu dieser mit Eis gekühlten Lösung, die $^1/_{100}$ Molekül entspricht, lässt man 50 cm^3 des diazotierten Amidobenzyldiäthylamins unter starkem Rühren zufliessen. Die Kupplung tritt sofort ein, um in kurzer Zeit beendet zu sein, worauf die ganze Lösung auf 300 cm^3 ergänzt wird.

Je 60 cm^3 davon enthalten 0,6 g des gebildeten Farbstoffs, der folgender Formel entspricht:



Mit Alkalien oder Ammoniak fällt die Farbstoffbase in schmierigen Flocken aus, die sich zu einer kompakten, öligen Masse zusammenballen, die mit der Zeit erstarrt.

Aus einer salzsauren mit Kochsalz versetzten Lösung scheidet sich das Clorhydrat zuerst ebenfalls in schmieriger, öliger Form aus. Quantitativ gefärbt

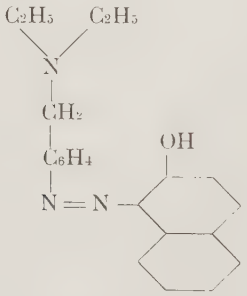
zieht dieser Farbstoff sehr gut auf tannierte Baumwolle auf. Eine 1 % Ausfärbung erzeugt eine orange Färbung. Mit 2 % wird sie braunstichiger. Die Ausfärbungen auf Seide sind kräftig, im Tone etwas rötlicher.

Kupplung mit β-Naphtol.

Tanninorange R.

Man löst 1,4 g β-Naphtol in 50 cm³ Wasser und 1 g NaOH auf und lässt zu der eisgekühlten Lösung 50 cm³ der Diazolösung unter stetem Rühren zufliessen. Nach und nach scheidet sich der gebildete Farbstoff schmierig und ölig aus. Da das Chlorhydrat ebenfalls verschmiert herauskam, so wurde das Ganze zwecks quantitativer Ausfärbung mit wenig Essigsäure gelöst und auf 300 cm³ mit Wasser ergänzt. 60 cm³ davon enthalten 0,6 g Farbstoff.

Der entstandene Farbstoff entspricht der Formel:



Auf tannierte Baumwolle zieht er recht gut mit rotoranger Farbe auf.

Seide zieht aus 1% essigsaurem Bade den Farbstoff ebenfalls gut aus; die erhaltene Nuance ist weniger rotstichig.

Kupplung mit Monoäthyl-α-naphtylamin.

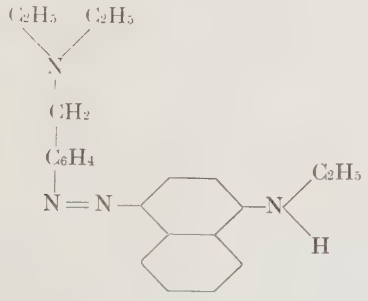
50 cm³ des diazotierten Amidobenzyldiäthylamins werden zu einer eisgekühlten Lösung von

1,7 g α-Monoäthylnaphtylamin
3,5 g Natriumacetat

in 2 cm³ Essigsäure und 50 cm³ Wasser unter Rührung tropfenweise hinzugesetzt. Die Kupplung verläuft sehr rasch und ist in wenigen Minuten beendet.

Nachdem man die ganze Lösung auf 300 cm³ mit Wasser ergänzt hatte, wurden 60 cm³ davon, 0,6 g Farbstoff enthaltend, zur Ausfärbung verwendet.

Die Formel des entstandenen Farbstoffes ist folgende:



Mit Alkali oder Ammoniak fällt die Farbstoffbase schmierig aus. Das Chlorhydrat ballt sich ebenfalls zu

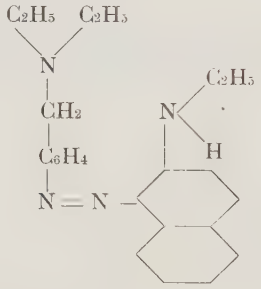
einer öligen Masse zusammen. Tannierte Baumwolle wird in essigsaurem Bade kräftig angefärbt, wobei die 1 % Ausfärbung violett ist, die 2 % Ausfärbung braunviolett wird und die 3 % Ausfärbung direkt in rotbraun umschlägt. Die Bäder werden nicht ganz ausgezogen.

Seide wird auch angefärbt und ergibt ganz dieselben Verhältnisse.

Kupplung mit Monoäthyl-β-naphtylamin.

1,7 g Monoäthyl-β-naphtylamin wird in 2 cm^3 Essigsäure mit 50 cm^3 Wasser gelöst und 3,5 g Natriumacetat zugesetzt. Die eisgekühlte Lösung wurde nun mit 50 cm^3 der Diazolösung gekuppelt und nachher alles auf 300 cm^3 mit Wasser ergänzt.

Der entstandene Farbstoff entspricht der Formel:



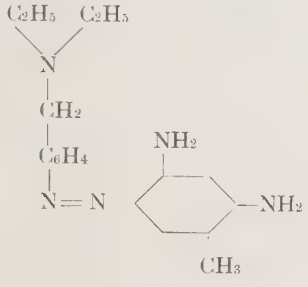
Die Base, sowie das Chlorhydrat sind ölig und schmierig. Tannierte Baumwolle und Seide werden in essigsaurem Bade angefärbt. Die Ausfärbungen sind von fader, hässlicher orangebrauner Farbe und nicht kräftig, zweifellos weil die Kupplung schlecht verlaufen ist.

Kupplung mit Metatoluylendiamin.

Man löst 1,2 g Metatoluylendiamin und 5 g Natriumacetat in 70 cm^3 Wasser. Die eisgekühlte Lösung wird mit 50 cm^3 des diazotierten Amidobenzylamins gekuppelt.

Auch hier tritt die Kupplung sofort stark ein und ist rasch beendet, worauf die Lösung mit Wasser auf 300 cm^3 ergänzt wurde.

Der entstandene Farbstoff besitzt die Formel:



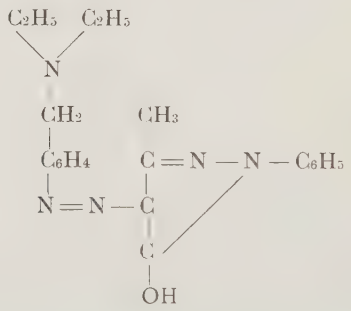
Die Farbstoffbase sowie das Chlorhydrat sind schmierig und ölig.

Aus essigsaurem Bade zieht dieser Farbstoff ziemlich gut auf tannierte Baumwolle und Seide mit braunoranger Farbe auf. Die Nuance ist braunstichiger als die der Kupplung mit Resorcin, aber ohne den rotstichigen Ton der Kupplung mit β-Naphtol.

Kupplung mit Methylphenylpyrazolon.

1,7 g Methylphenylpyrazolon werden in 1 g NaOH und 70 cm^3 H_2O gelöst. Zu dieser Lösung, die mit Eis gekühlt wird, setzt man 50 cm^3 der Diazolösung tropfenweise unter kräftigem Rühren hinzu. Nach und nach scheidet sich der Farbstoff in gelben Flocken ab, die sich zu einer teerigen Masse vereinigen. Das Ganze wird nun mit wenig Salzsäure in Lösung gebracht. Beim vorsichtigen Zusatz von Alkali zu dieser salzsauren Lösung scheidet sich erst eine teerige, klebrige Masse aus. Zu der abgegossenen gelben Lösung wird nun mehr Alkohol und eine konz. Kochsalzlösung zugegeben; der ausgeschiedene, gelbe Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Er ist amorph und etwas klebrig.

Diese Farbstoffbase entspricht folgender Formel:



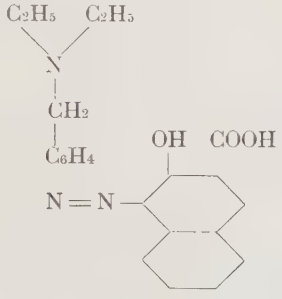
Auf tannierte Baumwolle sowohl als auch auf Seide färbt sie mit schöner, kräftiger und voller, goldgelber Farbe auf.

Kupplung mit β-Oxynaphtoesäure.

Man löst 1,9 g β-Oxynaphtoesäure in 0,8 g Natriumhydroxyd und 100 cm^3 Wasser unter Zusatz von 0,8 g Natriumacetat, auf.

Zu dieser Lösung, die mit Eis gekühlt wird, lässt man 50 cm^3 der Diazolösung langsam zufliessen. Nach einer Viertelstunde ist der gebildete Farbstoff aus der Lösung ausgeschieden. Den abfiltrierten roten Niederschlag, der etwas schmierig und klebrig ist, trocknet man langsam bei ca. 40° C. Er wird dadurch vollständig fest und spröde, worauf man ihn leicht zu Pulver verreiben kann. In Essigsäure löst sich der Farbstoff sehr leicht auf.

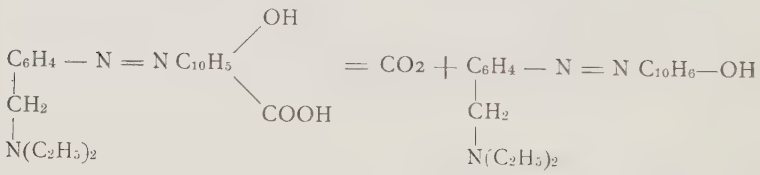
Er besitzt folgende Formel:



Aus essigsaurem Bade färbt er tannierte Baumwolle sowie Seide 1 % schön rosa, 2 % sehr schön, voll und kräftig rot an. Auch Metallbeizen werden rot bis braunrot angefärbt, wie es ja bei einem Derivate der 2.3.Oxynaphtoesäure zu erwarten war.

Wenn man diesen Farbstoff bei 110° C. trocknet so verändert er sich. Es entwickelt sich ein Gas, aber es scheint keine tiefeingreifende Zersetzung einzutreten, da sich das Produkt ohne Kohlenrückstand in Alkohol glatt auflöst.

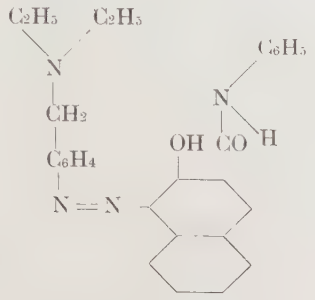
Es färbt tannierte Baumwolle nicht mehr rot, sondern braunorange an. Die Nuance ist ganz ähnlich derjenigen der β-Naphtolkupplung. Die Annahme ist sehr naheliegend, dass der Farbstoff bei 110° unter Kohlendioxyd-Verlust in den Farbstoff, der durch β-Naphtolkupplung entsteht, übergeht, wie es die folgende Gleichung veranschaulicht:



Kupplung mit Naphtol A S.

2,6 g β-Oxynaphtoesäureanilid (Naphtol AS) werden in 0,8 g Natriumhydroxyd und 100 cm³ Wasser, unter Zusatz von 0,8 g Natriumacetat, gelöst. Zu dieser eisgekühlten Lösung lässt man langsam 50 cm³ des diazotierten Amidobenzyldiäthylamins zufliessen. Nach ca. ¼ Stunde ist fast der ganze gebildete Farbstoff ausgeschieden. Es ist günstig, das Rührwerk besonders schnell laufen zu lassen. Die ausgeschiedene Farbstoffbase wird filtriert und getrocknet. Sie ist rot

und klein kristallinisch. In Alkohol und Essigsäure ziemlich gut, in Mineralsäuren sehr schwer löslich. Aus 96 % Alkohol umgelöst kristallisiert die Base in schönen roten Nadeln. Die Stickstoffanalyse stimmt vollständig mit folgender Formel überein:



Substanz	0,1364 g
Stickstoffvolumen	15,4 cm^3
Temperatur	20° C.
Barometerdruck	740 mm

Für $C_{28}H_{28}O_2H_4$

berechnet	gefunden
N = 12,38 %	N = 12,50 %

Dieses Produkt ist ein kräftiger Farbstoff. Aus essigsaurem Bade wird tannierte Baumwolle sowohl wie Seide mit schöner, voller scharlachroter Nuance angefärbt.

Auch Metallbeizen werden angefärbt, aber bedeutend schwächer als von den entsprechenden Derivaten der β-Oxynaphtoesäure.

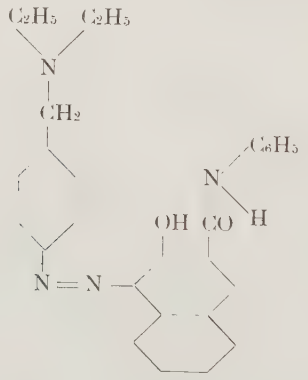
Da die Kupplungen mit Naphtol AS besonders interessant erschienen, haben wir dieselben auch mit den drei reinen Basen ausgeführt.

Kupplung des diazotierten Paraamidobenzyldiäthylamins mit Naphtol AS.

1,8 g Paraamidobenzyldiäthylamin wird in 3,8 g Salzsäure und 10 cm^3 Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Eis gekühlt und mit 10 cm^3 einer 7 % Natriumnitritlösung diazotiert.

Die auf 100 cm^3 ergänzte Diazolösung wird nun gekuppelt mit einer Lösung, welche folgendermassen hergestellt ist: 2,6 Naphtol AS sind unter Zusatz von 0,8 g Natriumacetat in 0,8 g Natriumhydroxyd und 100 cm^3 Wasser gelöst.

Die entstandene Farbstoffbase von der Formel:



ist ein rotes Pulver und ist klein kristallinisch. Die Base löst sich ziemlich gut in Alkohol und verdünnter

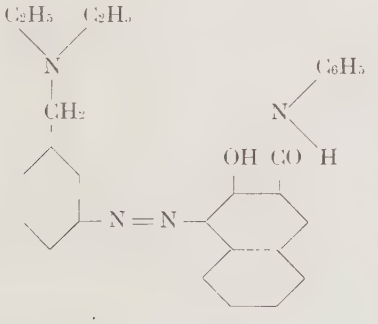
Essigsäure; in Mineralsäuren dagegen ist sie fast unlöslich.

Aus essigsaurem Bade wird tannierte Baumwolle und Seide schön scharlachrot gefärbt.

Kupplung des diazotierten Metaamidobenzyldiäthylamins mit Naphtol AS.

1,8 g Metaamidobenzyldiäthylamin wird analog dem Paraderivat diazotiert und mit einer Lösung von 2,6 g Naphtol AS, 0,8 g Natriumacetat, 0,8 g Natriumhydroxid in 50 cm^3 Wasser gekuppelt. Die entstandene Farbstoffbase scheidet sich nach kurzer Zeit fast vollständig aus. Sie ergibt ein rotes, fein kristallinisches, in Alkohol und verdünnter Essigsäure ziemlich gut lösliches Pulver; in Mineralsäuren ist sie aber fast unlöslich.

Der Farbstoff besitzt folgende Formel:



Die Diazogruppe steht hier in der Metastellung zum Diäthylaminrest, was aber keinen wesentlichen

Einfluss auf die Nuance der Ausfärbung zu haben scheint. Dieselbe ist auf tannierter Baumwolle sowie Seide scharlachrot, wie beim Paraderivat. Der Unterschied im Ton ist kaum bemerkbar.

Kupplung des diazotierten Orthoamidobenzyldiäthylamins mit Naphtol AS.

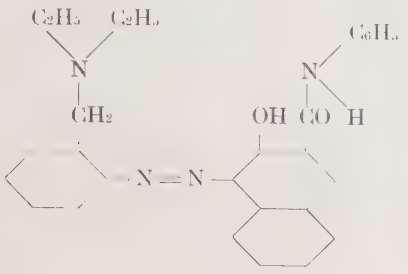
Man diazotiert, ganz analog dem Para- und Metaderivat, 1,8 g Orthoamidobenzyldiäthylamin; die erhaltene Diazolösung wird mit einer Lösung von 2,6 g Naphtol AS, 0,8 g Natriumhydroxyd und 0,8 g Natriumacetat in 50 cm^3 Wasser gekuppelt.

Nach ungefähr 10 Minuten ist der entstandene Farbstoff in Form eines roten Niederschlages ausgeschieden, der fein kristallinisch ist.

Diese Farbstoffbase ist nicht nur in Mineralsäuren, sondern auch in Essigsäure und Alkohol sehr schwer löslich. Darin unterscheidet sie sich wesentlich von dem Para- und Metaderivat, welche, wie bereits erwähnt, in Essigsäure und Alkohol ziemlich gut löslich sind.

Diese Base löst sich aber sehr gut und leicht in alkoholischem Alkali auf und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von überschüssiger, verdünnter Essigsäure in schönen, roten, kupferschimmernden Kristallen aus. Abfiltriert und bei 60° C. getrocknet, besitzen dieselben den Schmelzpunkt 201°.

Die Stickstoffanalyse entspricht der Formel:



Substanz	0,1627 g
Stickstoffvolumen	18,7 cm^3
Temperatur	22 ° C.
Barometerdruck	740 mm.

Für $C_{28}H_{28}O_2N_4$

berechnet	gefunden
N = 12,38 %	N = 12,60 %

Es scheint, dass es die Ortho-Stellung des Diäthylaminrestes zu der Diazogruppe ist, welche die Unlöslichkeit des Farbstoffes in Essigsäure und Alkohol bewirkt.

Gleichzeitig verändert sich, im Verhältnis zu dem analogen Para- und Metaderivat, die Nuance der Ausfärbung auf tannierter Baumwolle und Seide. Sie ist

nicht mehr so gelbstichig wie bei den Ausfärbungen des Para- und Metaderivates, sondern blaustichig rot.

Auf Metallbeizen ziehen das Meta- und Paraderivat nicht gerade stark, aber immerhin deutlich, das Orthoderivat, das man nur in Gegenwart von ziemlich viel Essigsäure wegen seiner Schwerlöslichkeit färben kann, fixiert sich eigentlich nur auf den stark sauren Oxyden ZrO_2, ThO_2 sowie auch auf Ce, Y und Bi.

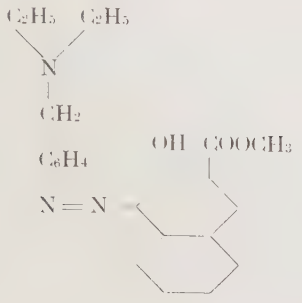
Kupplung des diazotierten Benzyldiäthylamin-Gemisches mit Oxynaphtoesäuremethyläther.

Diese Kupplung wurde, sowohl als auch die darauffolgenden, mit Oxynaphtoesäureäthyl- und phenyläther, in alkoholischer Lösung vorgenommen. Essigsäure konnte man als Lösungsmittel nicht verwenden, da die genannten Aether sich nur heiss darin lösen, kalt dagegen in derselben fast unlöslich sind. Die Kupplung muss aber mit kalten Lösungen erfolgen. In Alkalien dürfte man wiederum diese Aether wegen der Verseifungsgefahr nicht lösen.

Es wird nun folgendermassen verfahren:

50 cm^3 des diazotierten Amidobenzyldiäthylamin-Gemisches werden mit einer Lösung von 2 g Oxynaphtoesäuremethyläther in 100 g Alkohol 96 % gekuppelt, unter Zusatz von 20 cm^3 einer 25 %tigen Natriumacetatlösung. Das ganze wurde auf 400 cm^3 mit Wasser ergänzt und direkt zur quantitativen Aus-

färbung verwendet, da der entstandene Farbstoff von der Formel:



in der Lösung gelöst blieb und nicht isoliert werden konnte. Auf Kochsalz oder Natriumacetat-Zusatz liess sich nichts ausscheiden. Mit Alkalien ist wegen der Verseifungsgefahr das Fällen nicht ratsam. Aus demselben Grunde konnte die alkoholische Lösung nicht eingedampft werden.

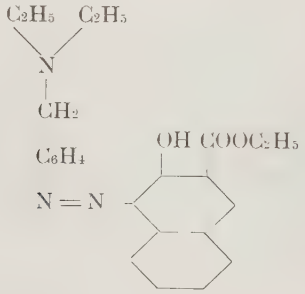
Die 1 %igen Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle und Seide besitzen eine Fraise-Farbe; die 2 %igen Ausfärbungen eine rot-orange, aber weit gelbstichigere Farbe als die der Oxynaphtoesäureanilid-Kupplung.

Auf Ce, Tho, Zr, Y und Bi zieht der Farbstoff ziemlich stark, während er sich auf Al, Cr und Fe nicht fixiert. Die Färbungen sind röter und erheblich stärker als wie diejenigen, die man mit dem einfachen β-Naphtolderivat, dem Tanninorange B, unter den gleichen Bedingungen erhält.

Kupplung des diazotierten Benzyldiäthylamin-Gemisches mit Oxynaphtoesäureäthyläther.

50 cm³ der Diazolösung werden mit einer Lösung von 2,2 g Oxynaphtoesäure-Aethyläther in 100 cm³ Alkohol 96 % unter Zusatz von 20 cm³ einer 25 %igen Natriumacetatlösung gekuppelt. Die Lösung wurde auf 400 cm³ mit Wasser ergänzt und zum quantitativen Färben verwendet.

Der gebildete Farbstoff von der Formel:



konnte, von denselben Betrachtungen wie beim Methyläter ausgehend, nicht isoliert werden.

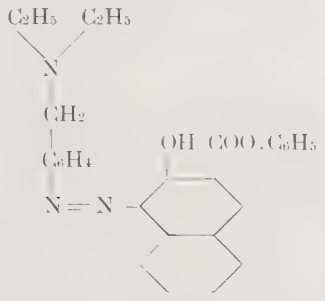
Auf tannierter Baumwolle und auf Seide färbt er 1 %ig mit Fraise-Farbe, 2 %ig rot-orange auf, gelbstichiger als die Oxynaphtoesäureanilid-Kupplung.

Kupplung des diazotierten Benzyldiäthylamin-Gemisches mit Oxynaphtoesäure-Phenyläther.

50 cm³ der Diazolösung werden mit einer Lösung von 2,6 g Oxynaphtoesäure-Phenyläther in 100 cm³

Alkohol 96% unter Zusatz von 20 cm³ einer 25%igen Natriumacetatlösung gekuppelt.

Der entstandene Farbstoff besitzt die Formel:

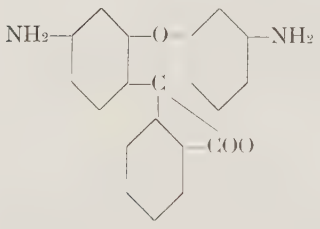


und konnte nicht isoliert werden. Auf tannierter Baumwolle und auf Seide zieht er 1%ig mit Fraise-, 2%ig mit gelbroter Farbe auf. Die Nuance ist auch hier gelbstichiger als die der Naphtol-AS-Kupplung.

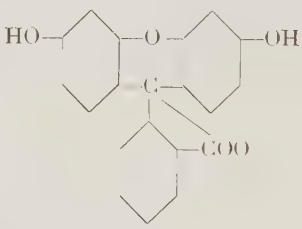
Rhodamin.

Das erste Glied dieser Reihe ist das durch Kondensation von einem Molekül Phtalsäureanhydrid mit zwei Molekülen m-Amidophenol entstehende Rhodamin (Phtalein des Amidophenols). Dasselbe unterscheidet sich von dem analog konstituierten Fluorescein (Phtalein des Resorcins) insbesondere durch entgegengesetzte Natur der beiderseitigen, salzbildenden Gruppen. Dieser für das Gesamtverhalten der Rhodamine wesentliche Unterschied ist aus nachstehenden Formeln erkennbar:

Rhodamin



Fluorescein



Durch die Amidgruppe des Rhodamins wird die Darstellung einer Reihe von Substitutionsderivaten ermöglicht. Die Amidwasserstoffe des Rhodamins lassen sich durch Alkoholradikale und Kohlenwasserstoffreste auswechseln. Derartige Derivate entstehen:

1. durch Behandlung des Rhodamins mit Alkylhalogeniden, wie Methyl, Aethyl, Benzylhalogenid.

2. zur Darstellung einheitlicher Produkte geht man indessen vorteilhafter von den entsprechenden

alkylierten m-Amidophenolen aus und kondensiert diese im Zustande grösster Reinheit mit Phtalsäureanhydrid.

3. Durch Einwirkung von primären und sekundären fetten oder aromatischen Aminen und aromatischen Diaminen auf Fluorescein oder zweckmässiger auf Fluoresceinchlorid.

Während in den alphylierten Rhodaminen noch der basische Charakter des ursprünglichen Rhodamins hervortritt, ist dies bei den arylierten Derivaten nur noch wenig der Fall. Dieselben sind teilweise kaum mehr basisch und als Chlorhydrate schwer löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in verdünntem Alkohol. Durch Ueberführung in Sulfosäuren können sie wasserlöslich gemacht werden.

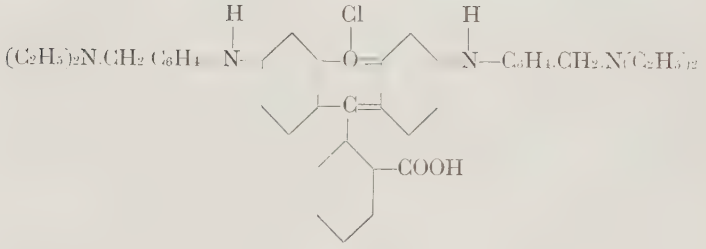
Der Farbenton steigert sich mit zunehmender Molekulargrösse der substituierenden Atomgruppen von rötlichgelb bis zu den blaustichigsten Nuancen von Rot und noch darüber hinaus bis zu Violett und Blau, z. B.: Auf tannierter Baumwolle und animalischer Faser färben

1.	Ur-Rhodamin	rötlich gelb (fleischfarben)
2.	Symmetr. Tetraäthyl-Rhodamin....	carmoisinrot
3.	» Diorthotolyl-Rhodamin ..	rot
4.	» Diphenyl-Rhodamin.....	rotviolett
5.	» Diparatolyl-Rhodamin ...	violett
6.	» Di-β-naphtyl-Rhodamin ..	violett
7.	» Dibenzyl-Rhodamin	violett-blau
8.	» Di(paradiphenylamin)-Rhodamin	blau

(aus Fluoresceinchlorid u. Paramidodiphenylamin)

Einige dieser Farbstoffe rivalisieren an Schönheit und Fluorescenz auf der Faser, mit ähnlich färbenden Gliedern der Eosinklasse, überragen diesselben aber insgesamt durch ihre grössere Beständigkeit gegen Luft und Licht.

Symmetrisches Di(diäthylbenzylamin)-Rhodamin.



Das zur Darstellung dieses Rhodamins dienende Fluoresceinchlorid wurde in folgender Weise gereinigt: Es wird im Soxhlet fraktionsweise mit 96 % Alkohol behandelt.

Die ersten Flüssigkeitsmengen sind ziemlich stark dunkelrot gefärbt; die Farbe der nächstfolgenden nimmt nach und nach ab, bis die letzte vollständig farblos wird.

Aus den dunkelgefärbten Flüssigkeitsmengen scheidet sich ein gelbbraunes Produkt aus, welches in den schwachgefärbten Flüssigkeiten nur noch in Spuren vorhanden ist.

Dieses gelbbraune Produkt, das anscheinend ein Gemisch von verschiedenen Verunreinigungen ist,

wird von konzentrierter Natronlauge nicht angegriffen und von alkoholischen Natriumhydroxyd nur spurenweise. Das auf diese Art von Beimengungen befreite und gereinigte Fluoresceinchlorid wird nun in Toluol gelöst, und aus dieser Lösung auf Zusatz einer zwei- bis dreifachen Menge Alkohol in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 252° ausgechieden.

In dieser reinen Form verwendet man das Fluoresceinchlorid zur nachstehenden Rhodamindarstellung.

5 g Fluoresceinchlorid
15 g des Amidobenzyldiäthylamin-Gemisches und
5 g Zinkchlorid (wasserfrei)

vermischt man innig und erhitzt drei bis vier Stunden bei 200° C. im Oelbade. Nach dem Erkalten wird die erstarrte, klebrige Schmelze mit mässig verdünnter Essigsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung fällt man mit Ammoniak oder mit Natronlauge die gebildete Farbstoffbase aus, filtriert und wäscht gut nach — das Zinksalz bleibt als Zinkat in der Lösung zurück.

Der Farbstoffniederschlag wird nun mit verdünnter Essigsäure behandelt, wobei der Farbstoff in Lösung geht; die Verunreinigungen bleiben zum grössten Teil im Niederschlage zurück.

Aus der erhaltenen essigsauren Lösung wird nun auf Zusatz einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung der Farbstoff gefällt. Abfiltriert, gewaschen und getrocknet stellt er ein amorphes, violettes Produkt vor, das ziemlich gut wasserlöslich ist.

Die quantitativen Ausfärbungen ergaben folgende Resultate:

Auf tannierter Baumwolle in essigsaurem Bade färbt dieses Rhodamin

0,5 % ..... rotviolett

1 % und 2 % ..... rotviolett, kräftig; besonders intensiv ist die 2 %ige Färbung.

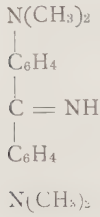
Auf Seide in essigsaurem Bade sind die 0,5, 1 und 2 %igen Färbungen ebenfalls rotviolett, im Tone aber etwas röter und intensiver als die erwähnten Färbungen auf tannierter Baumwolle.

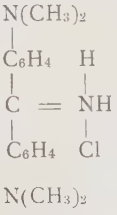
Der rotviolette Ton dieses Rhodamins liegt zwischen der roten Nuance des äthylierten und der blauen Nuance des phenylierten Rhodamins.

Auramin.

Die Auramine sind Ammoniakderivate der alkylierten Diaminoverbindungen des Diphenylmethans bezw. des Benzophenons.

Sie sind nach C. Graebe sowohl als freie Basen wie in der Form der Salze Ketonimine:





Die am einfachsten zusammengesetzten Glieder dieser Reihe sind rein gelbe Farbstoffe, welche aus dem tetraalkylierten Diaminobenzophenonen bezw. aus deren Halogenderivaten durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methanrest entstehen.

Aus diesen Farbstoffen lassen sich Phenyl-, Tolyl-Naphtyl-, usw. Auramine von röterer oder braunerer Nuance durch Erhitzten mit Anilin, dessen Homologen

und im Benzolkern substituierten Derivaten, Naphtylamin usw., unter Ammoniakaustritt darstellen. Dieselben substituierten Auramine erhält man ferner ganz allgemein durch direkte Einwirkung der betreffenden Amine auf die genannten Ketonbasen bezw. deren Halogenderivate.

Praktisch verwertbare Resultate wurden bis jetzt nur mit Ammoniak erhalten. Die mittels

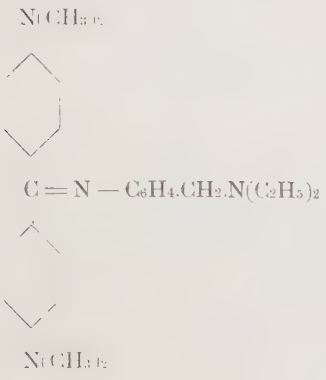
Anilin
Para- und Orthotoluidin
Metaxylidin
Metaphenylendiamin
Alpha- und Betanaphtylamin

erhaltenen Verbindungen haben keine technische Bedeutung.

Diese Auramine entstehen auch durch Einwirkung von Ammoniak oder der betreffenden aromatischen Amine auf Tetraalkyldiaminodiphenylmethan in Gegenwart von Schwefel.

Behandelt man die Auramine mit Mineralsäure, so tritt nach längerem Stehen in der Kälte, beim Erwärmen rasch Spaltung ein. Je basischer der Methanrest des Auramins ist, desto leichter zersetzt es sich; in manchen Fällen auch schon durch Essigsäure.

Diäthylbenzylamin-Auramin.



6 g Tetramethyldiamidobenzophenon
11 g des Amidobenzyldiäthylamin-Gemisches
und
6 g Zinkchlorid (wasserfrei)

werden innig vermischt und 4 Stunden bei 220° C. im Oelbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte, klebrige Schmelze zuerst mit warmem Wasser behandelt, um das Zinksalz herauszulösen, worauf dann der gebildete Farbstoff mit verdünnter Essigsäure herausgelöst wurde. Setzte man zu dieser Lösung eine gesättigte Kochsalzlösung zu, so fiel der Farbstoff als braunroter Niederschlag, aber nur in ganz geringen Mengen, aus.

Mit Ammoniak oder Natronlauge konnte der Farbstoff aus der essigsauren Lösung nicht isoliert werden; eine Anzahl von Versuchen ergab, dass bei diesen Operationen der Farbstoff zum grössten Teile

zersetzt und das Michler'sche Keton wieder regeneriert wird. Die Ursache dieses Verhaltens ist in der Anwesenheit der stark basischen $-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ — Gruppe im Tolylrest unseres Auramins zu suchen.

Um nun die Farbe dieses Auramins auf der Faser kennen zu lernen und die Menge des in der Schmelze enthaltenen Farbstoffs beurteilen zu können, behandelten wir die Schmelze mit Alkohol in der Wärme; diese alkoholische Lösung wurde nun quantitativ in essigsauren Bädern ausgefärbt.

Die Ausfärbungen ergaben folgende Resultate:

Auf tannierter Baumwolle

0,5 % und 1 %.... orange,

2 %.... braunstichiger, schön und kräftig.

Auf Seide ebenfalls orange. Sämtliche Bäder wurden gut ausgezogen.

Die angestellten Versuche, dieses Auramin aus dem Tetramethyldiamidodiphenylmethan mittels Schwefels darzustellen, führten zu keinem Resultate.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Über die drei isomeren Aminobenzyl-Diäthylamine und die sich von denselben ableitenden Farbstoffe.

Historische Einleitung 7

Experimenteller Teil.

Darstellung des Diäthylbenzylamins 45
Nitrieren des Diäthylbenzylamins 46
Darstellung des Paranitrobenzyldiäthylamins 49
Darstellung des Pikrates des Paranitrobenzylamins 52
Darstellung des Dinitronaphtolates des Paranitrobenzyldiäthylamins .. 53
Darstellung des Orthonitrobenzyldiathylamins 54
Darstellung des Pikrates des Orthonitrobenzyldiäthylamins 57
Darstellung des Dinitronaphtolates des Orthonitrobenzyldiäthylamins . 58
Darstellung des Metanitrobenzyldiäthylamins 58
Darstellung des Pikrates des Metanitrobenzyldiäthylamins 60
Darstellung des Dinitronaphtolates des Metanitrobenzyldiäthylamins .. 61
Oxydationsversuche der drei isomeren Nitrobenzyldiäthylamine zu den betreffenden drei Nitrobenzoesäuren 62
Bestimmung der Löslichkeit der Pikrate der drei isomeren Nitrobenzyldiäthylamine in Alkohol 64
Trennung des Nitrierungsgemisches als Pikrat 66
Trennungstabelle des Nitrobenzyldiäthylamin-Pikrat-Gemenges 70-71

Reduktion der drei isomeren Nitrobenzyldiäthylaminbasen zu den entsprechenden Amidoverbindungen.

Darstellung des Para-Amidobenzyldiäthylamins 76
Darstellung des Orthoamidobenzyldiäthylamins 80
Darstellung des Metaamidobenzyldiäthylamins 83
Isolierung des Basengemisches aus der schwefelsauren Lösung desselben der Farbenfabrik L. Casella & Co. in Frankfurt a. M. 85
Versuch zur Darstellung des Pikrylderivats des Cassella'schen Amidobenzyldiathylamin-Basengemisches 86

Seite

Darstellung des Pikrates des Pikrylamidobenzyldiäthylamin-Basengemisches ... 88
Darstellung des Dinitronaphtolates des Pikrylamidobenzyldiäthylamin-Basengemisches ... 89
Darstellung des Pikrylderivates des Orthoamidobenzyldiäthylamins ... 91
Darstellung des Pikrylderivates des Paraamidobenzyldiäthylamins ... 93
Azofarbstoffe ... 96
Herstellung der Diazolösung des Amidobenzyldiäthylamins ... 98
Kupplung mit Resorcin ... 99
Kupplung mit β-Naphtol ... 100
Kupplung mit Monoäthyl-α-naphtylamin ... 101
Kupplung mit Monoäthyl-β-naphtylamin ... 102
Kupplung mit Metatoluylendiamin ... 103
Kupplung mit Methylphenylpyrazolon ... 104
Kupplung mit β-Oxynaphtoesäure ... 105
Kupplung mit Naphtol A S ... 106
Kupplung des diazotierten Paraamidobenzyldiäthylamins mit Naphtol A S ... 108
Kupplung des diazotierten Metaamidobenzyldiäthylamins mit Naphtol A S ... 109
Kupplung des diazotierten Orthoamidobenzyldiäthylamins mit Naphtol A S ... 110
Kupplung des diazotierten Benzyldiäthylamin-Gemisches mit Oxynaphtoesäuremethyläther ... 112
Kupplung des diazotierten Benzyldiäthylamin-Gemisches mit Oxynaphtoesäureäthyläther ... 114
Kupplung des diazotierten Benzyldiäthylamin-Gemisches mit Oxynaphtoesäure-Phenyläther ... 114
Rhodamin ... 116
Symetrisches Di(diäthylbenzylamin)-Rhodamin ... 118
Auramin ... 121
Diäthylbenzylamin-Auramin ... 123